Kurzes Handbuch

der

Kohlenhydrate

von

Dr. B. Tollens,

Professor an der Universität Göttingen.

Mit 24 Abbildungen im Text.



Breslau

Verlag von Eduard Trewendt

1888.

Nachgesehener und ergänzter

Sonderdruck

aus dem

Handwörterbuch der Chemie

von

A. Ladenburg.

Vorrede.

Die »Kohlenhydrate« sind von jeher in eingehender Weise studirt worden, und seit mehr als einem Jahrhundert bis zu der neuesten Zeit, in welcher sich in erhöhtem Maasse die Aufmerksamkeit auch des theoretischen Chemikers den Kohlenhydraten wieder zuwendet, sind zahlreiche Mittheilungen über die hierher gehörenden Substanzen in der Literatur niedergelegt worden. Dies ist erklärlich genug, denn Körper wie Zucker, Stärke u. s. w. gehören unstreitig zu den wichtigsten, welche die Natur dem Menschen liefert.

Bei der grossen Ausdehnung des Gebietes der Kohlenhydrate und der Angaben über dasselbe ist es nicht leicht, einen Ueberblick zu gewinnen und die genannte Gruppe gründlich kennen zu lernen, und es schien, obgleich die vorhandenen Handwörterbücher und einige speciellere Publicationen mehr oder weniger das bis zur Zeit des Erscheinens dieser Bücher vorhandene geben, doch recht nützlich, das vorhandene grosse Material gesichtet, in übersichtliche Form zusammengefasst, auf dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft und auch mit Rücksicht auf Fabrikation und technische Verfahren als neue Monographie zu bringen.

Bei der Ueberfülle des Gebietes, und, um das »kurze Handbuch« nicht gar zu umfangreich werden zu lassen, konnte jedoch nicht einmal versucht werden, absolute

Vollständigkeit zu erreichen; es musste folglich zuweilen eine gewisse Auswahl getroffen und besonders in den älteren Gebieten mehrfach auf andere Publicationen verwiesen werden, und zwar sowohl, was die Facta, als auch was die Literatur betrifft, denn die Einzelnotizen würden ohne solche Beschränkung maasslos angewachsen sein.

Die Literaturangaben werden, hoffe ich, genügen, um beim weiteren Studium ein Auffinden aller kleineren oder grösseren Mittheilungen über den fraglichen Gegenstand zu ermöglichen. Meistens sind die Originalarbeiten citirt worden, mehrfach auch gute Referate, wie in den Jahresberichten, den Berichten der deutschen und der französischen chemischen Gesellschaft u. s. w.

Die Literaturnotizen sowie die Angaben anderer Art habe ich so sorgfältig, wie es mir möglich war, zusammengestellt, möchte jedoch, falls in der grossen Reihe von Zahlen und Einzelheiten eine kleine Ungenauigkeit sich finden sollte, die Fachgenossen bitten, mich von derselben zu benachrichtigen.

Zu der Eintheilung in Kohlenhydrate und den Kohlenhydraten nahestehende Körper möge bemerkt werden, dass diese auch anders gefasst werden kann, dass insbesondere Arabinose sowie die voraussichtlich analogen Körper, Erythrose u. s. w., deren sichere Entdeckung wohl nicht lange auf sich warten lassen wird, auch zu den eigentlichen Kohlenhydraten gerechnet werden könnten, dass ich jedoch einstweilen den Gehalt von 6 Atomen Kohlenstoff als maassgebend angenommen habe.

Das Buch ist Ende September 1887 abgeschlossen worden, einzelnes hat jedoch noch bei der Correctur aufgenommen werden können.

Göttingen, Februar 1888.

B. Tollens.

Inhaltsverzeichniss.

I. Theil.

Kohlenhydrate und den Kohlenhydraten nahestehende indifferente Körper.

Erster Theil:

Kohlenhydrate und den Kohlenhydraten nahestehende indifferente Körper.

Mit dem Namen »Kohlenhydrate«*) (1—9), welchen vielleicht C. SCHMIDT (10a) zuerst gebraucht hat, bezeichnet man seit lange eine äusserst wichtige Gruppe von Substanzen, welche besonders in den Pflanzen vorkommen, und welche, wie z. B. Stärke oder Zucker, den grösseren Theil der Trockensubstanz der Organe ausmachen und, wie die Cellulose, das eigentliche Baumaterial der Pflanzen bilden.

Die Kohlenhydrate finden sich, wenn auch in geringerer Menge ebenfalls im thierischen Körper, und hier sind z. B. Zuckerarten und Glycogen zu nennen.

Die Kohlenhydrate sind sämmtlich stickstofffrei und enthalten neben dem Kohlenstoff nur noch Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar letztere im Verhältniss des Wassers, d. h. 2 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Sauerstoff, so dass man sie empirisch und mnemotechnisch als Kohlenstoff mit Wasser verbunden auffassen kann, was in der Benennung zum Ausdruck kommt.

*) Statt »Kohlenhydrate« findet man wohl auch »Kohlehydrate«, einen Ausdruck, welcher nach deutschem Sprachgebrauch entschieden weniger richtig ist, da, falls das Wort »Kohle« in Verbindung mit anderen gebraucht wird, es stets durch »n« mit letzteren verbunden wird, wie man ja auch Kohlensäure, Sonnenschein und Zungenspitze sagt, s. M. HEINE in EBSTEIN, Die Fettleibigkeit. 7. Aufl. Wiesbaden 1887, pag. 22, und die Verweisung auf GRIMM's Grammatik, Bd. 2, pag. 708; s. auch GRIMM's deutsches Wörterbuch 5, pag. 1585.

Da das angegebene Verhältniss der Bestandtheile jedoch bei mancherlei anderen Substanzen, welche entschieden nicht zu der Gruppe der Kohlenhydrate gehören, sich findet, z. B. bei der Essigsäure $C_2H_4O_2$, der Milchsäure $C_3H_6O_3$, der Dioxybuttersäure $C_4H_8O_4$, dem Pyrogallol $C_6H_6O_3$ u. s. w., so muss die Definition zugleich auf die Anzahl der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome und die Eigenschaften der betr. Substanzen Rücksicht nehmen, um die Kohlenhydrate von jenen Stoffen zu unterscheiden. Folgendes kommt hier in Betracht:

Es sind in den Kohlenhydraten stets mindestens 6 Atome Kohlenstoff vorhanden, und viele Kohlenhydrate enthalten Multipla jener 6 Atome; ferner finden sich auf 6 Atome Kohlenstoff wenigstens 5 Atome Sauerstoff, und folglich sind einerseits Essigsäure $C_2H_4O_2$, Milchsäure $C_3H_6O_3$, andererseits Pyrogallol $C_6H_6O_3$ u. s. w. ausgeschlossen.

Einige Substanzen, welche früher ohne Rückhalt zu den Kohlenhydraten gerechnet wurden, wie Inosit, Arabinsäure und Arabinose, welche jedoch verschiedenen Forderungen (s. u.) nicht genügen, werden nach Beendigung der eigentlichen Kohlenhydrate betrachtet werden. Besonders in Hinsicht der Arabinose, welcher nach Kiliani's neueren Untersuchungen die Formel $C_5H_{10}O_5$ zukommt, kann man zweifelhaft sein, ob sie den Kohlenhydraten zuzurechnen ist, da sie in ihrem ganzen Verhalten sich denselben sehr nähert. Dasselbe wird aber auch wahrscheinlich mit einem nach E. Fischer aus Erythrit durch Oxydation entstehenden Körper, der Erythrose, $C_4H_8O_4$, der Fall sein; ebenfalls mit der aus Glycerin zu gewinnenden Glycerose, $C_3H_6O_3$, und, es ist, um eine Grenze zu ziehen, am besten, sämmtliche weniger als 6 Atome Kohlenstoff haltenden Stoffe einstweilen aus der Kohlenhydratgruppe auszuschliessen. Die Kohlenhydrate besitzen also Formeln wie $C_6H_{12}O_6$, $C_6H_{10}O_5$, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und in der That theilt man sie häufig nach diesen Formeln

in verschiedene Gruppen, welche nach den Hauptrepräsentanten der einzelnen Gruppen als Gruppe der Dextrose oder als Glycosen, $C_6H_{12}O_6$, Gruppe des Rohrzuckers oder der Saccharosen, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Gruppe der Stärke oder der Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, benannt werden.

Es geht jedoch, wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit, aus manchen später zu betrachtenden Umständen hervor, dass viele Kohlenhydrate, denen die Formel $C_6H_{10}O_5$ zugeschrieben wird, ein grösseres, z. Th. viel grösseres, Molekül besitzen, so dass ihre Formel durch $n\,C_6H_{10}O_5$ ausgedrückt werden muss, und bei einigen früher als $C_{12}H_{22}O_{11}$ angenommenen Kohlenhydraten ist dies ebenfalls jetzt erwiesen (s. u.).

Eigenschaften der Kohlenhydrate.

Von den allgemeinen Eigenschaften der Kohlenhydrate muss besonders Folgendes berücksichtigt werden.

Die Kohlenhydrate sind stets ganz oder fast neutral reagirende (Ausnahme z. B. Arabinsäure, s. übrigens oben) indifferente Stoffe, welche nur lose Verbindungen mit anderen Stoffen, speciell mit Basen, eingehen, und folglich werden Stoffe wie Methyl-Hydroxy-Glutarsäure, $C_6H_{10}O_5$, und ihre Lactonsäure $C_6H_8O_4$, und wie die Saccharine, welche die allgemeine Formel der Kohlenhydrate besitzen, aber sehr leicht in Säuren übergehen, hierdurch ausgeschlossen.

Die Kohlenhydrate haben mancherlei gemeinsame Eigenschaften, und zwar besitzen sie diese Eigenschaften entweder direkt, wie die unter dem Namen »Glycosen« zusammengefassten Stoffe, z. B. der Traubenzucker oder die Dextrose, oder aber sie lassen sich leicht in Körper überführen, welche diese Eigenschaften besitzen; hierher gehören z. B. Rohrzucker, Cellulose und Stärke, welche sich in Glycosen überführen lassen.

Bei einigen unzweifelhaften Kohlenhydraten fehlt die eine oder andere der weniger wichtigen Eigenschaften,

einige Eigenschaften sind jedoch unerlässlich, und es muss, falls diese fehlen, die betreffende Substanz aus der Reihe der Kohlenhydrate gestrichen werden, wenn sie auch indifferent und von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ oder $C_6H_{10}O_5$ ist.

Die Eigenschaften sind:

a) Die Fähigkeit, alkalische Metallsalzlösungen zu **reduciren** und sich mit Alkalien **gelb** zu färben.

b) Die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes zu **drehen.**

c) Die Fähigkeit, mit Hefe in Berührung Zerfall zu Alkohol und Kohlensäure, d. h. **Gährung**, zu erleiden.

d) Die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure unter Bildung von **Lävulinsäure,** Huminsubstanz und Ameisensäure zu zerfallen.

e) Die Eigenschaft, mit essigsaurem **Phenylhydrazin,** d. h. einem Gemenge von 2 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Thln. essigsaurem Natron, welches auf 20 Thle. Wasser und 1 Thl. Kohlenhydrat angewandt wird, nach kürzerer Zeit einen meist aus gelben Nadeln bestehenden **Niederschlag** zu geben.

f) Verschiedene **Farbenreactionen** mit Säuren und aromatischen Alkoholen (s. u. Reactionen der Dextrose) zu geben.

g) Einige Kohlenhydrate, wie Cellulose und Stärke, sind in Wasser ganz oder fast ganz unlöslich, andere dagegen sehr löslich; die schwer in Wasser löslichen werden durch Erhitzen mit Säure unter Wasseraufnahme (Hydrolyse) meist in lösliche übergeführt.

In Alkohol sind sie um so weniger löslich, je concentrirter derselbe ist, in absolutem Alkohol

sind fast alle Kohlenhydrate schwer löslich oder unlöslich, ebenso in Aether.

h) In stärkerer Hitze zersetzen sich alle Kohlenhydrate unter Bräunung und nachheriger Verkohlung, indem eine Reihe verschiedener Produkte entstehen. Nur einzelne nicht den eigentlichen Kohlenhydraten zuzuzählende Substanzen, wie der Inosit, sind einer theilweisen Sublimation fähig.

Die unter a, d, e, f genannten Eigenschaften (Reductionsfähigkeit, Lävulinsäurebildung, Phenylhydrazin- und Farbenreactionen) finden sich bei jedem wahren Kohlenhydrat ohne Ausnahme direkt oder nach dem Ueberführen in hydrolytische Derivate, b (Polarisation) wahrscheinlich ebenfalls, doch kann sie bei Gemengen verdeckt bleiben, c (Gährfähigkeit) wird für einige sonst alle Eigenschaften der Kohlenhydrate besitzende Stoffe in Abrede gestellt.

Nach vielen anderen sowie nach unveröffentlichten Versuchen von STONE und TOLLENS ist die Gährfähigkeit der Glycosen mit gewöhnlicher Bierhefe eine sehr verschiedene, indem einige wie Dextrose, Lävulose sehr schnell, andere wie Galactose langsamer aber noch vollständig, andere wie Arabinose sehr langsam und unvollständig gähren, indem vielleicht Milchsäuregährung dazu tritt.

Die Kohlenhydrate krystallisiren z. Thl. sehr schön und ziemlich leicht, z. Thl. schwieriger und weniger deutlich, zum grossen Theil gar nicht, höchstens nehmen einige noch krystalloïde Struktur an, indem sie sich in Sphärokrystallen oder in das Licht polarisirenden Körnchen abscheiden.

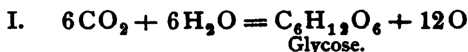
Das Krystallisiren auch der bestkrystallisirenden Stoffe dieser Gruppe findet im allgemeinen schwerer und langsamer als das Krystallisiren von Stoffen aus anderen Gruppen, speciell der aromatischen, statt, und dies um so mehr, je mehr Beimengungen vorhanden sind, so dass selbst die im reinen Zustand sehr leicht krystallisirenden Kohlenhydrate zuweilen sehr schwer in krystallinische Form überzuführen sind.

Vorkommen und Entstehung der Kohlenhydrate.

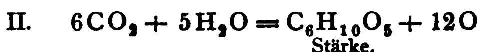
Darüber, wie sich die Kohlenhydrate in den Pflanzen bilden, ist wenig Specielles bekannt.

Sicher ist, dass sie aus der Kohlensäure der Luft im Lichte unter Hinzutritt von Wasser und Austritt von Sauerstoff entstehen, denn grüne, Chlorophyll haltende, zu den Phanerogamen gehörende Pflanzen bilden kein Kohlenhydrat, wenn sie in kohlensäurefreier Luft sich befinden, ja sie gehen dann zu Grunde, und ein Darbieten von organischer Substanz, z. B. organisch-sauren Salzen im Boden ändert nichts hieran, sobald man für wirklichen Abschluss der Kohlensäure sorgt (1101).

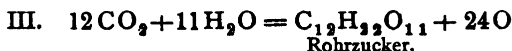
Wahrscheinlich sind die folgenden Gleichungen der Ausdruck dieser Reaction:



I. $6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 12O$
Glycose.



II. $6CO_2 + 5H_2O = C_6H_{10}O_5 + 12O$
Stärke.



III. $12CO_2 + 11H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 24O$
Rohrzucker.

Stärkebildung wird bes. von SACHS (11), Gleichung I von BOUSSINGAULT, REINKE (12) u. A. vertreten. Vielleicht bildet das Kohlensäure-Anhydrid CO_2 erst $CO(OH)_2$, welches sich dann weiter desoxydirt (13).

Von BAEYER (14) und später von WURTZ (15) ist die Hypothese aufgestellt, dass aus Kohlensäure und Wasser sich das Aldehyd der Ameisensäure, Formaldehyd, CH_2O, bilden und dies sich dann zu $C_6H_{12}O_6$ oder anderen Kohlenhydraten polymerisiren soll. Zur Stütze dieser Hypothese wird herangezogen, dass in den verschiedensten Pflanzenblättern reducirende, aldehydartige Stoffe vorhanden sind, welche man durch Destillation mit Wasser erhält, und unter welchen Formaldehyd vorhanden sein kann (16, 17). Andererseits ist nicht zu verschweigen, dass die Blätter in einer Lösung von Formaldehyd sich

bei Abwesenheit von Kohlensäure nicht mit Stärke erfüllt haben, wie dies mit Lösungen von anderen Kohlenhydraten, ja Glycerin u. a. der Fall ist (18).

Ausser der oben ausgeführten Theorie, wonach die Kohlenhydrate aus Kohlensäure und Wasser unmittelbar durch Reduction entstehen, wird übrigens die von LIEBIG aufgestellte Meinung, dass die Kohlensäure stufenweise reducirt wird, z. B. von BALLO (19a) noch aufrecht erhalten. Aus der Kohlensäure könnten zuerst durch Verlust an Sauerstoff Ameisensäure und Oxalsäure entstehen, aus diesen dann andere organische Säuren, welche gleich den vorigen in den Pflanzen vorkommen, wie Glycolsäure, Bernsteinsäure, Apfelsäure, Weinsäure, und schliesslich sollen diese Säuren durch weitergehende Reduction in Glycose übergehen. Zur Stütze dieser Hypothese wird u. a. angeführt, dass in einigen Pflanzen, besonders den Crassulaceen, wenn letztere sich im Dunkeln befinden, gewisse Mengen Säuren vorkommen, dass jedoch, wenn die Pflanzen ins Licht gebracht werden, die Säuren unter Entwicklung von Sauerstoff verschwinden (1118).

In den chlorophyllhaltigen Pflanzenorganen, speciell den Blättern, finden diese Reactionen statt, und folglich findet man in den Blättern stark FEHLING'sche Lösung reducirende Substanzen, welche meist kurz als Glycose angesprochen werden. Zuweilen ist Rohrzucker vorhanden (19) (s. oben, Gleichung III), und vielfach ist in den Chlorophyllkörnern Stärke in sehr kleinen Partikelchen (20) (s. a. Stärke).

Aus den Blättern wandert das dortgebildete Kohlenhydrat in die zur Aufspeicherung und Ansammlung bestimmten Reservestofforgane, d. h. in die Samen, Wurzeln, Knollen, Rinden, wo es bei späterer Vegetation zur ersten Ernährung der neu entstandenen Pflanze oder zur Ernährung der ursprünglichen Pflanze in einer neuen Vegetationsperiode dient.

Diese Reservestoff-Ansammlungen werden vom Men-

schen zur Gewinnung und Reindarstellung der Kohlenhydrate benutzt (s. u.).

Constitution der Kohlenhydrate.

Ueber die Constitution der Kohlenhydrate hat zuerst Fittig (21) eine umfassende Theorie gegeben. Trotzdem ist die Constitution der Kohlenhydrate nur theilweise aufgeklärt (21 a).

Es kommt hier zweierlei in Betracht.

a) Die Constitution der einfachsten Kohlenhydrate, welche nach jetziger Annahme die Gruppe $C_6H_{12}O_6$ enthalten, und mit dem generellen Namen »Glycose« belegt werden.

b) Die Constitution der complicirteren Kohlenhydrate (z. B. Rohrzucker, Dextrin, Stärke, Cellulose), in welchen sich mehrere dieser einfachen Gruppen finden.

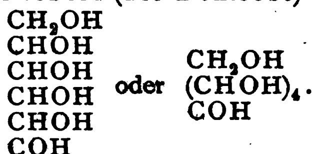
Die Kohlenhydrate $C_6H_{12}O_6$, die Glycosen, besitzen 2 Atome Wasserstoff weniger als der Mannit oder der Dulcit, $C_6H_{14}O_6$, und sie stehen in genauem Zusammenhange mit diesen beiden Körpern, da Mannit sich aus Dextrose und Lävulose mit Natriumamalgam herstellen lässt, und ebenso Dulcit aus Galactose, und da aus Mannit durch Oxydation Lävulose gebildet worden ist (s. u.).

Da Mannit und Dulcit 6werthige Alkohole mit normaler Kohlenstoffreihe (s. Mannit, Dulcit) sind, so schien die Constitution der Glycosen einfach diejenige von Aldehyden dieser Alkohole zu sein, denn bekanntlich zeigen ein Aldehyd und der zugehörige Alkohol eine Differenz von 2 Atomen Wasserstoff.

Mit dieser Annahme schien die gegenseitige Umwandlungsfähigkeit auf das beste übereinzustimmen, so dass sie eine Zeitlang fast allgemein angenommen wurde, und die Eigenschaft der Glycosen, alkalische Metallsalzlösungen (Fehling'sche Lösung) zu reduciren, schien durch die Aldehydnatur derselben sehr leicht erklärbar.

Aus dem Verhalten der Glycosen zu Essigsäure-An-

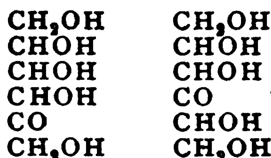
hydrid und Chloracetyl scheint andererseits hervorzugehen, dass die Glycosen das Verhalten 5werthiger Alkohole zeigen, folglich 5 Hydroxylgruppen besitzen, und die Structur des Traubenzuckers (der Dextrose) wäre hiernach:



Zwei Schwierigkeiten zeigen sich jedoch bei dieser Annahme, erstens die Schwierigkeit, die Existenz der Isomerien der Glycosen $C_6H_{12}O_6$ zu erklären, da man nur eine Structurformel mit der Aldehydgruppe und normal gelagerter Kohlenstoffkette construiren kann, und zweitens der Umstand, dass die Glycosen (Traubenzucker oder Dextrose u. s. w.) sich an der Luft nicht oxydiren, was voraussichtlich der Fall sein würde, wenn diese Körper wahre Aldehyde wären, ferner die Schwierigkeit, dass auch eine andere für die Aldehyde sehr charakteristische Eigenschaft (welche auch bei polymerisirten Aldehyden, z. B. Oxymethylen, in ausgezeichneter Weise sich zeigt), die Röthung von schwefligsaurer Fuchsinlösung, bei den Glycosen nicht eintritt.

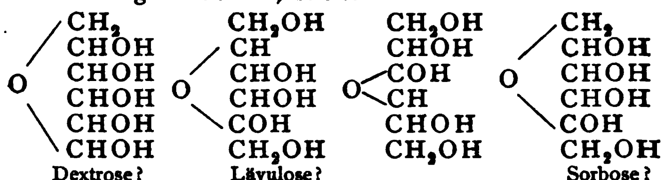
Von diesen Schwierigkeiten ist diejenige der Existenz der Isomerien durch Annahme der Theorie von VAN T'HOFF und LEBEL (s. u.) umgangen oder fortgeräumt worden, nicht aber die übrigen.

Man hat also, sich dessen erinnernd, dass Ketone den Aldehyden isomer sind und ebenfalls 2 Atome Wasserstoff weniger besitzen als die zugehörigen Alkohole, für die Glycosen oder einige derselben (besonders die Lävulose (22) Ketonlagerung angenommen, und in der That hat man auf diese Weise neben Erklärung mancher Isomerien den Vortheil, dass die Nichtoxydirbarkeit der Glycosen an der Luft nichts auffallendes mehr bietet. Solche Formeln sind u. a. folgende:



Die Fähigkeit, Metalllösungen zu reduciren, würde dann ähnlich wie bei dem Acetylcarbinol von EMMERLING (23) und dem Benzoylcarbinol von ZINCKE (24) durch die Gegenwart von CO neben einem mit Hydroxyl versehenen C-Atom sich erklären.

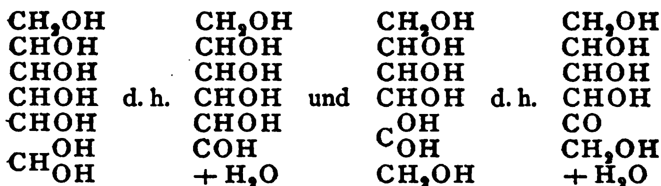
Noch wahrscheinlicher ist aber meiner Ansicht nach eine Structur der Glycosen, welche weder diejenige des Aldehydes, noch diejenige eines Ketones ist, sondern welche an diejenige des Aethylen- und Propylenoxydes erinnert, d. h. bei welcher nicht die Gruppen —COH oder >CO vorhanden sind, sondern bei welcher das betreffende Atom Sauerstoff an 2 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, z. B.:



Dextrose? Lävulose? Sorbose?

u. s. w.

Man sieht, dass auf diese Weise Mannigfaltigkeit der Strukturen möglich ist, und dass andererseits die Nichtoxydirbarkeit an der Luft und die Oxydirbarkeit durch alkalische Metallsalzlösungen (die Fähigkeit, FEHLING'sche Lösung zu reduciren) sich leicht dadurch erklären, dass beim Erwärmen mit solchen alkalischen Lösungen Wasser aufgenommen und diese Bindung zweier Kohlenstoffatome durch Sauerstoff gelöst wird, so dass z. B. aus der ersten und der zweiten der obigen Formeln die folgenden entstehen:



somit im ersten Falle ein Aldehyd, im zweiten ein Keton, welche beide mit ihrer direkt vorhandenen oder aber durch die benachbarten Hydroxylgruppen bewirkten Reductionskraft auftreten (25). Die Glycosen sind also nicht fertig gebildete Aldehyde oder Ketone, werden jedoch in den betreffenden Reactionen (bes. sobald Alkali gegenwärtig ist) momentan in solche übergeführt [s. a. COLLEY (25)].

Die Ueberführung in Mannit resp. Dulcit bei der Hydrogenisation und die Bildung der Lävulose aus Mannit lässt sich mittelst dieser Formeln ebenso leicht wie mittelst der übrigen erklären, ebenso auch die Anlagerung von Cyanwasserstoff.

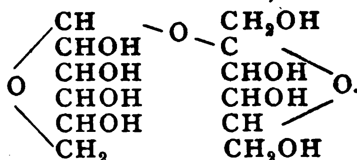
Ein Vortheil dieser Formeln gegenüber den oben angegebenen ist weiter die Möglichkeit, welche sie bieten, die Entstehung verschiedener Säuren, wie Glyconsäure, Trioxybuttersäure und Glycolsäure, aus verschiedenen Glycosearten durch Oxydation zu erklären, indem die Kohlenstoffatome, welche mit doppelt gebundenem Sauerstoff verbunden sind und die Angriffspunkte für das oxydirende Agens bieten, je nach ihrer Lage in der Mitte oder am Ende des Moleküles den betr. Zerfall des letzteren mehr oder weniger begünstigen werden.

Positive Beweise für die Richtigkeit dieser oder jener Formeln sind noch nicht erbracht.

Darüber, wie die Einzelgruppen C_6 in den mehr Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenhydraten mit einander verbunden sind, lassen sich ebenfalls nur Vermuthungen äussern. Der Umstand, dass das Reductionsvermögen der Glycosen gegen Metallsalzlösungen (FEHLING'sche Lösung) bei manchen Kohlenhydraten, welche sich er-

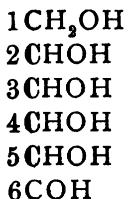
wiesenermaassen unter Abscheidung von Glycosen spalten, wie z. B. beim Rohrzucker, nicht vorhanden ist, deutet an, dass in denselben die Gruppen, welche in den Glycosen die Reduction bewirken, nicht im freien Zustande existiren, somit gegenseitig gebunden sein müssen. Siehe hierüber FITTIG (21), MICHAEL (30).

Meiner Ansicht (25) nach ist die Struktur des Rohrzuckers folgende oder eine ähnliche, d. h.



Mit der näheren Struktur der Zuckerarten haben VAN T'HOFF und LEBEL fast gleichzeitig sich beschäftigt und die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffes auf diese Gruppe angewandt (31, 32), s. a. neuerdings WISLICENUS (1099).

Wie ein Blick auf die oben befindlichen Formeln zeigt, sind in den Glycosen 4 asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, d. h. die sämmtlichen Valenzen (je 4) dieser 4 C-Atome sind durch verschiedene Elemente oder Gruppen gesättigt, z. B. diejenigen der in der folgenden Formel



durch stärkeren Druck hervorgehobenen, so ist z. B. das mit 2 bezeichnete Atom mit den 4 Bestandtheilen CH_2OH, H, OH, $C_4H_7O_4$ verbunden, das mit 3 bezeichnete mit $C_2H_5O_2$, H, OH, $C_3H_5O_3$ u. s. w., sie zeigen also die Eigenthümlichkeit, welche jene beiden Autoren mit Asymmetrie des betreffenden Kohlenstoffatoms bezeichnen.

Da nun die mit optischem Drehungsvermögen begabten Körper sämmtlich diese Eigenthümlichkeit besitzen, muss nach VAN T'HOFF und LEBEL letztere die Ursache derselben sein. Wie besonders VAN T'HOFF entwickelt, kommt man bei näherer Betrachtung der betreffenden Verhältnisse zu dem Schlusse, dass jedes asymmetrische Kohlenstoffatom die mit ihm verbundenen Elemente und Gruppen in 2 verschiedenen Anordnungen enthalten kann, die zwar durch Formeln wie die obigen, welche die Lagerung der Atome im Raume (also nicht nur in der Ebene des Papieres) nicht berücksichtigen, nicht angedeutet werden, aber vorhanden sein müssen; die so entstehenden beiden Gebilde verhalten sich zu einander so, wie sich ein beliebiger Gegenstand zu seinem Spiegelbilde verhalten muss.

Folglich sind von jeder, asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Verbindung 2 Modificationen vorhanden, welche in chemischer Hinsicht sich fast oder ganz gleich verhalten, aber andere Unterschiede zeigen können, besonders etwas verschiedene physikalische Eigenschaften.

Speciell wird, wie gesagt, das Drehungsvermögen der genannten Substanzen durch den asymmetrischen Kohlenstoff veranlasst, und es müssen nach der genannten Theorie 2 Modificationen existiren, welche sich durch ihr optisches Verhalten unterscheiden, von welchen also vielleicht die eine die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, die andere nach links dreht. Es liegen die Verhältnisse also ähnlich wie bei der Weinsäure, Apfelsäure, Mandelsäure, welche bekanntlich asymmetrischen Kohlenstoff besitzen und in mehreren entgegengesetzt drehenden Modificationen auftreten.

Somit können von den Glycosen, je nachdem das erste, zweite, dritte u. s. w. der asymmetrischen Kohlenstoffatome in der einen oder der anderen Lagerungsmodification vorkommt, mehrere sich chemisch gleich oder annähernd

gleich, physikalisch und besonders optisch ganz verschieden verhaltende Stoffe entstehen, und möglicherweise beruht der beobachtete Unterschied der Glycosen auf diesen Verhältnissen.

Molekulargrösse der Kohlenhydrate.

Wie oben angegeben, sind manche Kohlenhydrate bekannt, welche grössere Moleküle besitzen als die Glycosen, $C_6H_{12}O_6$, z. B. sind Rohr- und Milchzucker nach jetziger Annahme $C_{12}H_{22}O_{11}$, und es hat sich gezeigt, dass diese aus zwei Gruppen von je 6 Atomen Kohlenstoff zusammengesetzt sind. Von anderen Kohlenhydraten (wie Stärke, Dextrin, Cellulose) ist die Molekulargrösse unbekannt, alles deutet darauf hin, dass in denselben eine ganze Reihe von Einzelgruppen von je C_6 enthalten ist, so dass die Moleküle bis C_{120}, C_{144} oder noch mehr Kohlenstoff enthalten mögen.

Zur Bestimmung der Molekulargrösse der Kohlenhydrate kann man die Dampfdichte-Methode nicht benutzen, weil kein Kohlenhydrat flüchtig ist. Man muss also suchen, Verbindungen mit anderen Stoffen herzustellen, und hat zu diesem Zweck die Alkalien, alkalischen Erden und das Bleioxyd benutzt.

Mit Bleioxyd sind vor längerer Zeit wenig bestimmte Resultate, besonders von MULDER, erlangt. Besser eignen sich Natron und Kali hierzu (26), und man findet, dass von verschiedenen Kohlenhydraten ganz verschiedene Mengen sich mit 1 Atom Na oder K verbinden, so z. B. bei Dextrose oder Lävulose $C_6H_{12}O_6$, beim Rohrzucker, dem Milchzucker, der Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$, bei der Stärke $C_{24}H_{40}O_{20}$. Hierdurch ergiebt sich, dass das Molekül des Traubenzuckers nicht weniger Kohlenstoff als C_6, dasjenige des Rohrzuckers, des Inulins und einiger anderer Stoffe nicht weniger als C_{12}, dasjenige der Stärke nicht weniger als C_{24} enthalten kann, es ergiebt sich also eine Minimalgrösse, dagegen

nicht die absolute Grösse, denn es kann ja z. B. die Stärke einen Complex von $3 \times C_{24} = C_{72}$, welcher 3 Atome Natrium binden wird, besitzen, oder einen noch grösseren, das Inulin einen solchen von $3 \times C_{12} = C_{36}$. Doch gewinnt man jedenfalls werthvolle Andeutungen auf diese Weise.

Aehnliches lässt sich über die Verbindungen der Kohlenhydrate mit den alkalischen Erden berichten, nur tritt hier noch die Schwierigkeit hinzu, dass häufig mehrere Verbindungen derselben Stoffe in verschiedenen Verhältnissen existiren. In Betreff der Anwendung des Bleioxydes zur Molekulargewichtsbestimmung ist zu bemerken, dass sich sehr leicht basische Verbindungen bilden.

Es ist versucht worden, auf die verschiedene Fähigkeit der Kohlenhydrate, durch Pergamentpapier zu diffundiren, Schlüsse über die Molekulargrösse zu bauen, doch sind bis jetzt nur wenig Versuche hierüber angestellt [s. bes. MUSCULUS und ARTH. MEYER (27)]. Es hat sich ergeben, dass diejenigen Stoffe, welchen man geneigt ist, hohe Formeln zuzuschreiben, zu den colloïdalen Substanzen gehören (28).

MUSCULUS und MEYER fanden folgende relative Diffusionsgeschwindigkeit:

Dextrosehydrat, $C_6H_{12}O_6$, H_2O	100
Galactose	96
Lävulose	90
Rohrzucker	82
Milchzucker	77
Maltose	64
Diglycose (s. d.)	14
γ-Dextrin (Achroodextrin)	7
α-Dextrin (Amylodextrin)	1

Andererseits hat die von KILIANI untersuchte Bildung von Cyanwasserstoffadditionsprodukten und Hydroxysäuren mit 7 Atomen Kohlenstoff aus den Glycosen bestätigt, dass letztere 6 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten müssen (22).

Es folgt also als Gesammtergebniss der bisherigen Untersuchungen, dass es Kohlenhydrate mit C_6 giebt (z. B. Dextrose), solche, welche wahrscheinlich C_{12} (und nicht mehr) (z. B. Rohrzucker) enthalten, und solche, welche mit Wahrscheinlichkeit mehr als C_{12} (also $n \times C_6$ worin $n > 2$) enthalten (z. B. Stärke). Wenn man nach dem Hauptrepräsentanten der Kohlenhydrate, dem Zucker, den Namen Saccharide einführt, kann man folglich die ersten Monosaccharide, die zweiten Disaccharide, die dritten resp. Tri-, Tetra- oder Polysaccharide nennen.

Scheibler (29) schlägt vor, die Disaccharide mit Namen, welche auf »biose« endigen, zu bezeichnen, die Trisaccharide »triosen« zu nennen u. s. w. Wenn die Constitution der betreffenden Substanzen ganz fest steht, und wenn die Schaffung neuer Namen keine Verwirrung hervorbringt, mag dies gut sein. Im Allgemeinen scheint mir jedoch besser zu sein, z. B. dem Milchzucker seinen Namen zu lassen und Namen wie Maltobiose, Lactobiose, Raffinotriose etc. zu vermeiden.

Von den Componenten C_6, welche die Polysaccharide bilden, können verschiedene in den mannigfachsten Variationen gleichzeitig mit einander verbunden sein, und demzufolge eine ausserordentlich grosse Anzahl der Polysaccharide existiren, während die Zahl der Monosaccharide, d. h. der einfachen Glycosen, beschränkt ist, indem augenblicklich nicht mehr als 4 derselben sicher bekannt sind, obgleich noch mehrere andere Mitglieder dieser Gruppe in der Literatur aufgeführt werden.

Wenn 4 einfache Glycosen sich zu je 2 unter Austritt von 1 Mol. H_2O mit einander verbinden, können, je nachdem die Componenten gleichartig oder verschiedenartig sind, 10 Di-Saccharide entstehen, und dies, wenn diese Reaction nur auf eine Weise möglich ist, wenn jedoch, wie dies die Existenz einerseits von reducirenden, andererseits von nicht reducirenden Di-Sacchariden anzeigt, verschiedene Arten der Condensation möglich sind, müssen wenigstens 20

solche Di-Saccharide existiren, und bei den complicirteren Sacchariden, welche 6, 12 und vielleicht mehr Einzelgruppen enthalten können, ist einstweilen jede Schätzung der Zahl der Isomeren unmöglich (s. u. Saccharo-Colloide).

Wie oben angegeben, lassen sich die Kohlenhydrate z. Th. in einander überführen; es lassen sich durch gewisse Agentien (Fermente, Säuren) diejenigen mit mehr Kohlenstoff zu solchen, welche weniger Kohlenstoff enthalten, spalten und schliesslich in einfache Glycosen mit C_6 überführen. Wenn man auch den umgekehrten Weg der Synthese kaum betreten hat (s. u.), so folgt doch aus dem Obigen, dass diese aus einander entstehenden und somit in genetischem Zusammenhange mit einander stehenden Kohlenhydrate zu besonderen Gruppen vereinigt werden können, welche sich von den Monosacchariden zu den Polysacchariden erstrecken.

Bei diesen Spaltungen der Poly- oder auch der Di-Saccharide werden entweder nur gleichartige Gruppen oder es werden zwei oder mehr verschiedene Monosaccharide erhalten, z. B. aus der Stärke nur die Dextrose, aus dem Rohrzucker Dextrose und Lävulose, aus Raffinose wahrscheinlich 3 verschiedene Glycosen.

Darstellung der Kohlenhydrate.

Die Rein-Darstellung der Kohlenhydrate ist zuweilen ziemlich einfach auszuführen, nämlich, wenn das Kohlenhydrat in Wasser unlöslich ist, und auch, wenn es leicht und gut krystallisirt, indem man im ersteren Falle (wie bei Cellulose und Stärke) die übrigen in Wasser oder anderen Agentien löslichen Stoffe durch Auswaschen u. s. w. der zerkleinerten Pflanzensubstanz entfernt, oder im zweiten Falle (wie bei verschiedenen Zuckerarten) die ausgepressten oder sonstwie mit Lösungsmitteln gewonnenen Pflanzenextracte nach möglichster Entfernung fremder Verunreinigungen krystallisiren lässt und hierbei die erforderliche Zeit und Geduld nicht fehlen

lässt, indem das Krystallisiren häufig zuerst sehr langsam erfolgt.

Wenn Kohlenhydrate schwierig oder gar nicht krystallisiren, muss man sie durch Abdampfen des Lösungsmittels oder durch Entziehung des letzteren mittelst Beimengung einer anderen Flüssigkeit, welche sich desselben bemächtigt, ausfällen, so benutzt man vielfach Alkohol, in welchem z. B. die Dextrine schwer löslich sind, zum Ausfällen der letzteren aus wässeriger Lösung, oder Aether zum Ausfällen aus alkoholischen Lösungen.

Versuche der Synthese von Kohlenhydraten.

Mit völliger Sicherheit sind die Kohlenhydrate trotz vieler Bemühungen bis jetzt nicht durch Synthese aus Stoffen mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen hervorgebracht worden.

Löwig (kurze Notiz) (33) glaubt durch Reduction von Oxalsäure-Ester mit Natrium-Amalgam neben Glycolsäure und anderen Produkten eine gährungsfähige Glycose erhalten zu haben, dies Produkt zu bekommen, ist Brunner (34) nicht gelungen.

Häufig ist gesucht worden, dies Ziel durch Oxydation des Glycerins zu erreichen, weil dieses durch Verdoppelung und Entziehung von Wasserstoff die Formel des Traubenzuckers liefert ($2C_3H_8O_3 - 4H = C_6H_{12}O_6$), oder aber es ist die Condensation des Formaldehydes, CH_2O zu $6CH_2O$ oder $C_6H_{12}O_6$, zu Grunde gelegt.

Die Versuche mit Glycerin haben mehrfach Stoffe gegeben, welche eine der Haupteigenschaften der Glycosen, die Fähigkeit alkalische Kupferoxydlösungen zu reduciren, zeigten, aber mehrmals hat sich erwiesen (35), dass diese Eigenschaft wahrscheinlicher den gleichzeitig entstandenen anderen Stoffen, so Eisenoxydulverbindungen oder Aldehyden anderer Natur, z. B. Glycerinsäurealdehyd oder polymerisirtem Formaldehyd (36) (vielleicht Methylenitan, s. d.) zuzuschreiben sind, als synthetisch gebildetem Zucker.

Ganz neuerdings ist jedoch von E. FISCHER (37) aus der beim Oxydiren des Glycerins erhaltenen reducirenden Flüssigkeit, welche vielleicht Glycerinaldehyd oder auch Glycerose [s. a. GRIMAUX (37a)], $C_3H_6O_3$, enthält, ein entsprechendes Phenylhydrazinderivat hergestellt (ebenso aus Erythrit und Dulcit), und aus Acroleïnbibromid ist es FISCHER gelungen, mit Barytwasser eine Flüssigkeit zu erhalten, welche mit Phenylhydrazin ein freilich optisch inactives Phenylazon (oder Phenylosazon) von 204° Schmp., also genau demselbem Schmelzpunkt, wie die entsprechenden Derivate der Dextrose und Lävulose ihn besitzen, liefert; dieses giebt mit Zink und Essigsäure ein dem Isoglycosamin entsprechendes Amin und das letztere mit salpetriger Säure einen reducirenden Syrup. FISCHER und TAFEL nennen die aus Acroleïnbibromid erhaltenen Stoffe α-Phenylacrosazon, α-Acrosamin und den Zucker α-Acrose. Daneben entsteht ein anderes Osazon, das β-Phenylacrosazon (1149).

Mit Formaldehyd, CH_2O, ist von BUTLEROW (38), später von TOLLENS (39) und neuerdings von LÖW (40) gearbeitet worden, man erhält durch Condensation desselben mit Kalk einen Syrup oder ein Gummi, welches nach TOLLENS und nach LÖW die Zusammensetzung eines Kohlenhydrates hat, welches alkalische Kupferlösung reducirt und mit Phenylhydrazin sehr langsam reagirt, welches dagegen weder gährt noch das polarisirte Licht dreht, und aus welchem keine Lävulinsäure gewonnen werden konnte (41); wenn also wirklich ein wahres Kohlenhydrat in diesem Gummi enthalten ist, so macht es jedenfalls nur einen geringen Antheil derselben aus. LÖW nennt diesen Syrup Formose, TOLLENS und WEHMER behalten den von BUTLEROW gewählten Namen Methylenitan bei (s. u. Formose und Pseudoformose).

Mit dem Methylenitan mögen auch Stoffe zusammenhängen, welche MAQUENNE (41 a) durch Einwirkung

2*

von ozonisirtem Sauerstoff auf Leuchtgas und Leiten der erhaltenen Produkte durch Kalilauge erhalten hat, denn daneben entstehen Ameisensäure und Formaldehyd. Vielleicht gehören auch die von P. u. A. THENARD (42a) durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf Gemenge von Kohlensäure und Methan, und die von BRODIE und BERTHELOT (41a) bei gleicher Einwirkung auf Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Substanzen hierher (an der von MAQUENNE citirten Stelle (42a) habe ich nichts Hierhergehörendes gefunden).

Hier möge weiter angeführt werden, dass u. A. Glycolsäure-Aldehyd, $CH_2OH - COH$, d. h. $C_2H_4O_2$ wie der Glycerinsäure-Aldehyd die procentische Zusammensetzung der Glycosen hat, und dass vermuthet wird, er möge durch Condensation oder Polymerisation zu den Glycosen führen (s. o. Glycerose und Glycerin-Oxydation) (21a). Ferner möge darauf aufmerksam gemacht werden, dass aus Benzol durch Addition von 6 Mol. Hydroxyl ein Körper von der Zusammensetzung der Glycosen sich construiren lässt. Es ist von ROSENSTIEHL (44) versucht worden, aus Benzolhexachlorid mit essigsaurem Silber Glycose zu erhalten, wobei aus der gebildeten amorphen Masse mit Schwefelsäure kleine, bitterschmeckende Krystalle entstanden, für welche ROSENSTIEL die Formel $C_{18}H_{21}Cl_9O_6$ berechnet, welche aber auch $C_6H_7Cl_3O_2$ sein können. Vielleicht ist Inosit (s. d.) einmal auf diese Weise zu gewinnen.

CARIUS (42) beschreibt unter dem Namen Phenose (s. d.) einen aus Benzol erhaltenen, reducirenden, nicht gährenden Syrup, welcher beim Erhitzen Caramelgeruch und mit Säuren Huminabscheidung zeigt. Es wäre gut, die Untersuchung zu wiederholen.

Die Phenose glaubt RENARD (43) durch Electrolyse des Toluols erhalten zu haben.

Nicht ganz so schwierig wie die Synthese der Kohlenhydrate aus Substanzen mit weniger als 6 Atomen Kohlenstoff, scheint die Synthese von complicirteren Kohlen-

hydraten durch Zusammenlegung von einfachen Glycosen zu sein.

Bekanntlich entstehen durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Stärke, Dextrin, Rohrzucker, Milchzucker und andere Kohlenhydrate einfache Glycosen; die umgekehrte Reaction hat man mehrfach versucht, indem man letztere mit schwachen Alkalien behandelt hat. In der That scheint Condensation dann stattzufinden, jedoch nicht in leicht zu entwirrender Hinsicht, indem braune, wenig gekannte Stoffe entstehen, s. ferner Saccharin; weiter ist z. B. die Synthese des Rohrzuckers aus Dextrose und Lävulose [mit Hülfe von Acetochlorhydrose und Natrium-Lävulose u. s. w. (44a)], oder diejenige des Milchzuckers aus Dextrose und Galactose noch nicht (wenigstens nicht mit Sicherheit) gelungen, obgleich beide versucht sind (45), und von letzterer sogar das Gelingen behauptet worden ist (46).

Dagegen sind amorphe den Dextrinen verwandte Stoffe aus Glycosen durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid sowie von starken Mineralsäuren erhalten worden.

Dextrose liefert nach Schützenberger und Naudin sowie Franchimont mit Essigsäure-Anhydrid das Octo-Acetat einer Diglycose (s. Dextrose), und ferner liefert Dextrose, wenn man sie in concentrirter Schwefelsäure löst und darauf Alkohol zusetzt, flockige Körper, welche sich als Dextrinarten erwiesen haben (47). Ebenso wirkt Salzsäure (48, 48a). Das so gewonnene Dextrin lässt sich durch Erwärmen mit verdünnter Säure wieder in Dextrose zurück verwandeln.

Optisches Drehungsvermögen der Kohlenhydrate, s. besonders Landolt (4).

Die Wichtigkeit, welche das optische Drehungsvermögen der Kohlenhydratgruppe besitzt, rechtfertigt einen Blick auf das Nähere dieser charakteristischen Eigenschaft.

Bekanntlich reducirt man die in Beobachtungen der

Drehung der Schwingungsebene des polarisirten Lichtes an Lösungen bekannten Gehaltes gefundenen Zahlen (oder α) auf eine gemeinsame Einheit und bezeichnet die so erhaltene Zahl als specifisches Drehungsvermögen (oder $[\alpha]$). Das specifische Drehungsvermögen oder die specifische Drehung ist die Ablenkung in Kreisgraden welche durch eine trocken gedachte (also 100proc.) Säule der betreffenden Substanz von 1 Decim. Länge und dem spec. Gew. = 1 bewirkt wird, und man erhält sie aus der beobachteten Drehung (α) durch Einführung des Gehaltes an drehender Substanz in 100 Grm. (p) oder in 100 Cbcm. (c) der Lösung sowie der Länge des Beobachtungsrohres des Polarisations-Apparates in Decimetern (l), ferner des specifischen Gewichtes (d) der Lösung; so erhält man die Formeln

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$$

und

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l}.$$

In früherer Zeit wurde Sonnen-, Tages- oder Lampenlicht, höchstens durch rothes Glas hervorgebrachtes, ziemlich homogenes rothes Licht benutzt, jetzt wird dagegen ausschliesslich homogenes gelbes Natriumlicht zu diesen Beobachtungen angewandt, oder aber es werden Apparate benutzt, welche von den Farben des Lichts unabhängig sind, weil sie die drehende Kraft der betreffenden Substanz im gewöhnlichen weissen Lichte mit der bekannten Drehung des Quarzes vergleichen, indem man so viel Quarz einschiebt, wie gerade hinreicht, um die durch die betreffende Substanz ausgeübte Drehung zu tilgen oder zu compensiren, und dann die Quarzdicke mittelst einer willkürlichen Skala misst, siehe Rohrzucker-Bestimmung. Diese letzteren Apparate gestatten leicht die Reducirung der mit ihnen erhaltenen Drehungen auf diejenigen, welche mit den mit Na-Licht arbeitenden Apparaten erhalten sind. Die Zahlen, welche

mit den in Deutschland gebräuchlichen, nach VENTZKE-SCHEIBLER's Anordnung gebauten Apparaten erhalten werden, müssen mit 0·346, die Beobachtungen mit den in Frankreich benutzten, ursprünglichen SOLEIL-DUBOSQ'schen Apparaten müssen mit · 0·2167 multiplicirt werden, um Grade des Kreises zu geben (49, 49a).

Den Beobachtungen im Natriumlicht und den hieraus berechneten specifischen Drehungen fügt man als nähere Bezeichnung $_D$ hinzu, so dass die Symbole α_D und $[\alpha]_D$ entstehen.

Die Beobachtungen aus älterer Zeit, welche mit gemischtem Licht, d. h. Sonnen-, Tages- und Lampenlicht ausgeführt sind, beziehen sich auf das Minimum der Helligkeit, bei welchem das Gelb verschwunden und die Complementärfarbe Roth-Violett oder sogen. Uebergangsfarbe *(teinte sensible)* auftritt, sie sind mit der Bezeichnung j (von Gelb, *jaune)* versehen, haben also die Symbole α_j und $[\alpha]_j$; meist ist α_j grösser als α_D.

Solche Beobachtungen mit dem MITSCHERLICH'schen oder einem ähnlichen Apparate im gemischten Lichte haben wenig Werth, denn, weil das gemischte Licht, je nachdem es Sonnenlicht, Licht des blauen Himmels, der Wolken, der Oel-, der Gas-, der Petroleumlampe ist, und folglich mehr oder weniger Gelb, Roth, Violett u. s. w. enthält, tritt auch die Erscheinung, auf welche man einstellt, stets bei verschiedener Winkeldrehung auf, je nachdem man diese verschiedenen Lichtquellen anwendet (50).

Annähernd kann man indessen, falls die Natur der Lichtquelle bekannt ist, $[\alpha]_j$ auf $[\alpha]_D$ reduciren, indem man bei Anwendung von Sonnenlicht $[\alpha]_j$ durch 1·1286 bis 1·16, bei Anwendung von Gaslicht durch 1·033 dividirt (50).

Wenn die Beobachtungen zwar mit einem VENTZKE-SCHEIBLER'schen Apparate (oder gleichwerthigen SCHMIDT und HÄNTSCH'schen Halbschattenapparat) ausgeführt sind, aber, wie es vielfach früher geschah, nicht durch Multiplication mit resp. 0·346 oder 0·2167 auf Grade des Kreises

und Natriumlicht reducirt wurden, sondern auf die Sonnenlichtszahlen des BIOT'schen oder MITSCHERLICH'schen Apparates bezogen worden sind, so sind sie als $(\alpha)_j$ anzusehen und mittelst der Reductionszahlen 24:21·65 oder 1·108:1 in $(\alpha)_D$ umzuwandeln (s. z. B. Stärkederivate).

Alle diese Umwandlungen sind aber, falls nicht alle Einzelheiten der Beobachtungen bekannt sind, misslich, und ganz illusorisch wird eine solche Reduction (wenigstens bei Anwendung von MITSCHERLICH's und WILD's Apparat), wenn die Lösungen, wie es nicht selten der Fall ist, gefärbt sind; dann nähert sich die Ablenkung des gewöhnlichen Lichts (des gemischten Gelb) mehr oder weniger derjenigen des Natriumgelbes, fällt jedoch wohl selten mit letzterer ganz zusammen (50).

Es folgt aus dem Gesagten, dass Zahlen, welche sich nicht auf das homogene Natriumlicht oder D beziehen, oder nicht mit Bestimmtheit reducirt werden können, wenig Werth besitzen.

Bei Bestimmung der Polarisation von Kohlenhydraten muss auf die Concentration der Lösungen geachtet werden, weil die Drehung des Lichtes nicht immer genau proportional der Concentration ist, indem sie in vielen Fällen nicht unbedeutend stärker oder schwächer wächst als die Concentration. So drehen concentrirte Lösungen von Dextrose im Verhältniss stärker, und concentrirte Lösungen von Rohrzucker im Verhältnisse schwächer als verdünnte Lösungen dieser Substanzen, und zwar findet diese Aenderung in regelmässiger, durch Formeln oder Curven ausdrückbarer Weise statt, so dass man aus Beobachtungen an Lösungen verschiedener Concentration auf die specifische Drehung der betreffenden Substanz in der höchst denkbaren Concentration, d. h. die Drehung der trockenen Substanz oder die Drehung in (hypothetischer) 100 proc. Lösung, schliessen kann.

Diese specifische Drehung in 100proc. Lösung ist wahrscheinlich die ursprünglich der betreffenden Substanz

eigenthümliche, und die Veränderungen (die geringeren oder grösseren Zahlen), welche die nach den oben gegebenen Formeln aus Beobachtungen an beliebigen Lösungen abgeleiteten specifischen Drehungen zeigen, sind dem Einflusse des Lösungsmittels (Wasser, Alkohol etc.) zuzuschreiben.

Da man nun nur durch eine längere Reihe von Beobachtungen an Lösungen verschiedener, und zwar möglichst hoher Concentration zu diesen Zahlen für die specifische Drehung in 100proc. Lösung gelangt, muss man in vielen Fällen einstweilen davon absehen, diese zu ermitteln, muss aber, um die Resultate vergleichbar zu machen, stets mit Lösungen gleicher Concentration arbeiten und hat sich in neuerer Zeit dahin geeinigt, womöglich die specifische Drehung in 10proc. wässriger Lösung zu bestimmen und als $(\alpha)_D$ anzugeben.

Ist nun $(\alpha)_D$ eines Kohlenhydrates bekannt, so kann man mit Hilfe der betreffenden Formeln aus der beobachteten Drehung der Lösungen den Procentgehalt an drehender Substanz bestimmen, was bei Arbeiten mit Zuckerarten vielfach angewandt wird (s. Dextrose und Rohrzucker).

Bei genauen Beobachtungen muss man hierbei den Wechsel der specifischen Drehung je nach der Concentration ebenfalls in Rechnung ziehen.

Eine andere Complication der Drehungserscheinungen der Kohlenhydrate beruht darauf, dass zuweilen die Drehung sehr erheblich durch die Temperatur beeinflusst wird, so sinkt z. B. die Drehung der Lävulose beim Erwärmen der Lösung von 20—90° im Verhältniss ca. von 3:2. Man muss also stets bei derselben Temperatur operiren und wendet am besten die Normaltemperatur von 20° C. an, oder man reducirt, wenn möglich, die Beobachtungszahlen auf diesen Grad.

Während beim Rohrzucker die unmittelbar nach dem Auflösen beobachtete Drehung auch nach 24 Stunden dieselbe ist, findet man zuweilen beim Prüfen anderer

vor der Untersuchung aufzulösender Substanzen oder auch beim Prüfen von vorher zu verdünnenden Syrupen Zahlen, welche nicht constant sind, d. h. welche, wenn man die Lösung 24 Stunden stehen lässt oder kurze Zeit aufkocht, sich bedeutend modificiren, d. h. meistens kleiner werden, wie bei der Dextrose und dem Milchzucker, einzeln aber auch grösser werden, wie bei einer Modifikation des Milchzuckers (s. d.). In diesen Fällen nimmt man die nach 24stündigem Stehen oder nach dem Aufkochen constant bleibenden Zahlen als die richtigen und bezeichnet die anfänglich stärkere Drehung der Dextrose u. s. w. als Birotation, die entgegengesetzte, seltenere Erscheinung als Halbrotation.

Die Zahlen der specifischen Drehungen, $(\alpha)_D$, der verschiedenen Kohlenhydrate zeigen gewisse Beziehungen zu einander, auf welche schon vor längerer Zeit hingewiesen worden ist, so wurde beständig hervorgehoben, dass die früher allgemein als ca. 100° (100—106°) angenommene Drehung der Lävulose (s. übrigens Lävulose) ca. das Doppelte derjenigen der Dextrose (47·9° für $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, 52·7° für $C_6H_{12}O_6$) beträgt, und dass die Zahlen für Stärke, sowie die verschiedenen Dextrine annähernde Multipla der Drehung der Dextrose sind.

Krecke (51) hat gesucht nachzuweisen, dass die molekularen Drehungsvermögen, d. h. die Produkte aus den specifischen Drehungen mit dem Molekulargewicht, welche der Bequemlichkeit halber durch 100 dividirt werden, oder $\frac{(\alpha)_D \times M}{100}$, Multipla gewisser Constanten seien.

Th. Thomsen (52) hat gesucht, durch specielle Rechnungen, in welchen verschiedene Faktoren nebst wiederkehrenden Constanten angewandt werden, diese Beziehungen genauer zu definiren, doch ist, wie Landolt (53) hervorgehoben hat, so viel Hypothetisches hierbei angewandt, dass es besser ist, solche Betrachtungen als

verfrüht, einstweilen nicht anzuwenden, um so mehr, als wahrscheinlich den Rechnungen nicht die wie gewöhnlich in Lösungen ermittelten Zahlen direkt zu Grunde zu legen sind, sondern die aus diesen direkt erhaltenen Zahlen auf obige Weise für 100proc. Lösung ermittelten.

Es möge jedoch auf einige ziemlich ungefähre Beziehungen hingewiesen werden, welche mir aufgefallen sind, und welche eventuell später auf eine gemeinsame Ursache zurückgeführt werden können.

Dextrose-Anhydrid, $C_6H_{12}O_6$, und Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, haben dieselbe Zahl 52·7° für $(\alpha)_D$.

Arabinose (s. Anhang) und Raffinose, $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$, haben beide $(\alpha)_D = 104—105°$; folglich annähernd das Doppelte der Drehungen von Dextrose und Milchzucker.

Galactose, $C_6H_{12}O_6$, zeigt annähernd dieselbe Drehung nach rechts $(\alpha)_D = 80—82°$, wie Lävulose, $C_6H_{12}O_6$ (nach HERZFELD's Beobachtungen), nach links $(\alpha)_D = -80—85°$.

Die Drehung der Galactose liegt annähernd in der Mitte zwischen denjenigen von Dextrose und Arabinose, denn $\frac{52{\cdot}7 + 104{\cdot}5}{2} = 78{\cdot}6°$.

Die Drehung des Rohrzuckers liegt annähernd in der Mitte zwischen denen der Dextrose und der Galactose oder der Lävulose mit umgekehrter Richtung, denn $\frac{52{\cdot}7 + 81}{2} = 66{\cdot}8°$ u. s. w.

Viel mehr als mnemotechnischen Werth haben diese Beziehungen einstweilen nicht.

Andere physikalische Eigenschaften der Kohlenhydrate von grosser theoretischen wie praktischen Wichtigkeit sind zuerst genauer von FRANKLAND (54) und in neuerer und neuester Zeit von v. RECHENBERG (55) und STOHMANN (56), sowie von BERTHELOT und VIEILLE (57) studirt worden.

Es sind die beim **Verbrennen von Kohlenhydraten sich ergebenden Wärmebeziehungen** oder die **Verbrennungswärmen.**

STOHMANN, v. RECHENBERG und andere Mitarbeiter haben die Kohlenhydrate in dem von STOHMANN verbesserten Calorimeter von THOMSEN mit chlorsaurem Kalium und Braunstein verbrannt, BERTHELOT und VIEILLE in einem starken Metallgefässe der »calorimetrischen Bombe« (57a) mit auf 7 Atmosphären comprimirtem Sauerstoff [s. a. DANILEWSKI (58a)].

Die Zahlen, welche die Genannten erhalten haben, beziehen sich auf 1 Grm. der betreffenden Substanzen in »kleinen« Calorien, »cal«, oder auf das Molekül der betreffenden Substanzen (in Gramm) ausgedrückt in »grossen« Kilogramm-Calorien, »Cal«.

Die hauptsächlichen Zahlen sind folgende:

	Durch 1 Grm. Substanz erhalten, STOHMANN (57)	BERTHELOT u. VIEILLE (58)
Dextroseanhydrid	3692 cal.	3762 cal. (1100)
Galactose	3659 „	—
Arabinose	3695 „	—
Melitose, wasserfrei	3880 „	—
Arabinsäure	4004 „	—
Inulin	4070 „	4187 „
Rohrzucker	3908 „	3962 „
Milchzucker, krystallisirt	3663 „	3772·2 „
Milchzucker, wasserfrei	3877 „	—
Stärke	4123 „	4227·8 „
Cellulose	4146 „	4200 „
(Mannit		4001 „)
(Dulcit		4006 „)

Wenn man die obigen Zahlen mit den Molekulargewichten multiplicirt und durch 1000 dividirt, erhält man die Verbrennungswärme des Moleküls in Kilogramm-Calorien:

	Mol.-Cal. (STOHMANN)	Auf eine Formel mit C_6 reducirt
Dextroseanhydrid, $C_6H_{12}O_6$	664·56	664·56
Galactose, $C_6H_{12}O_6$	658·62	658·62
Arabinose, $C_6H_{12}O_6$ (STOHMANN) .	665·10	665·10
„ $C_5H_{10}O_5$ (von mir umgerechnet)	554·25	665·10
Melitose, wasserfrei, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (STOHMANN)	1326·96	663·48
Raffinose, wasserfrei, $C_{36}H_{64}O_{32}$ (von mir umgerechnet) . . .	3833·44	638·91
Arabinsäure, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1369·37	684·68
Inulin, $C_6H_{10}O_5$	659·34	659·34
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1322·17	661·08
Milchzucker, wasserfrei, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1325·93	662·96
„ Hydrat, $C_{12}H_{24}O_{12}$.	1318·68	659·34
Stärke, $C_6H_{10}O_5$	667·93	667·93
Cellulose, $C_6H_{10}O_5$	671·65	671·65

Die Zahlen von BERTHELOT und VIEILLE sind folgende:

	Mol.-Cal.	Auf C_6 reducirt.
Milchzuckerhydrat, $C_{12}H_{24}O_{12}$	1359·8	679·9
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$ . .	1355·04	677·5
Dextroseanhydrid . . . nahe	677·2	677·2 (1100)
Inulin, $C_6H_{10}O_5$	678·3	678·3
Stärke, $C_6H_{10}O_5$	684·9	684·9
Cellulose, $C_6H_{10}O_5$	681·8	681·8
Dextrin, $C_6H_{10}O_5$	667·2	667·2
(Mannit, $C_6H_{14}O_6$	728·2)	
(Dulcit, $C_6H_{14}C_6$	729·1)	

Die von 1 Grm. der betreffenden Substanzen beim Verbrennen entwickelten Wärmemengen spielen eine grosse Rolle bei Berechnung der im Körper der Menschen und Thiere durch die genossenen Nahrungsmittel entwickelten Wärmemengen etc. s. u. a. (59).

Aus den von dem Moleküle gegebenen Verbrennungswärmen und noch besser aus den für Formeln mit C_6

berechneten Verbrennungswärmen folgt, dass die verschiedenen Kohlenhydrate beim Verbrennen äquivalenter Mengen fast die gleiche Wärme geben. Zwar sind Unterschiede vorhanden, doch sind diese gering und z. B. bei Stärke und Cellulose in den Untersuchungen von STOHMANN einerseits und BERTHELOT uud VIEILLE andererseits entgegengesetzter Richtung, so dass wenig daraus zu schliessen ist. BERTHELOT glaubt übrigens (57 a), dass bei der Hydrolyse der Cellulose und des Rohrzuckers eine geringe Wärmemenge frei werde.

Ueber die aus den Verbrennungswärmen abgeleiteten Bildungswärmen der Kohlenhydrate lese man a. d. a. O. nach. Die Kohlenhydrate geben eine grössere Verbrennungswärme als der darin enthaltene Kohlenstoff.

Ueber Lösungswärmen etc. s. u. a. (59).

Uebersicht der einzelnen Kohlenhydrate.

I. Monosaccharide oder Glycosen, $C_6H_{10}O_5$.
   1. Dextrose. 12-6
   2. Lävulose. Jnvertzucker. Mannitose.
   3. Galactose.
   4. Sorbin oder Sorbose.
   5. Verschiedene weniger gut gekannte z. Thl. wohl mit obigen zusammenfallende Glycosen.

II. Disaccharide oder Saccharosen, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
   1. Rohrzucker.
   2. Milchzucker.
   3. Maltose.
   4. Trehalose.
   5. Melezitose.

III. Polysaccharide.
   a) Krystallisirende Polysaccharide.
      1. Raffinose, $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$.
      2. Lactosin, $C_{36}H_{62}O_{31}$.
   (Vielleicht noch einige aus den Gruppen II und IIIb.)

b) **Schwerer oder nicht krystallisirende Polysaccharide, $nC_6H_{10}O_5 \pm mH_2O$, Saccharo-Colloïde.**

1. Stärke, Derivate und Nahestehendes, welches so weit jetzt bekannt, zur Dextrose-Gruppe gehört.
2. Inulin und Nahestehendes, welches, soweit jetzt bekannt, zur Lävulose-Gruppe gehört.
3. Saccharo-Colloïde, aus welchen Galactose, Arabinose oder unbestimmte Glycosen erhalten sind. Gummi- und Schleimarten.
4. Cellulose.
5. Anhang. Pectinsubstanzen.

IV. **Substanzen, welche den Glycosen nahe stehen, früher dazu gerechnet wurden, aber entweder nicht genau die Zusammensetzung derselben besitzen oder aus anderen Gründen nicht zu den Kohlenhydraten gerechnet werden können.**

a) Substanzen, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss des Wassers besitzen.

1. Arabinose, $C_5H_{10}O_5$ } stehen den Kohlenhydraten sehr nahe.
2. Cerasinose } stehen den Kohlenhydraten sehr nahe.
3. Methylenitan, Formose, $C_6H_{10}O_5$
4. Phenose, $C_6H_{12}O_6$ } stehen den Kohlenhydraten ferner.
5. Inosit, $C_6H_{12}O_6$ } stehen den Kohlenhydraten ferner.
6. Dambose, $C_6H_{12}O_6$ (Inosit?) } stehen den Kohlenhydraten ferner.
7. Scyllit, $C_6H_{12}O_6$ } stehen den Kohlenhydraten ferner.
8. Quercin, $C_6H_{12}O_6$
9. Bergenin, $C_6H_8O_4$.

b) Substanzen, welche mehr Wasserstoff besitzen, als dem Verhältniss der Kohlenhydrate entspricht.

1. Isodulcit, $C_6H_{12}O_5$, steht den Kohlenhydraten nahe.
2. Quercit, $C_6H_{12}O_5$ } stehen dem Inosit nahe.
3. Pinit, $C_6H_{12}O_5$ } stehen dem Inosit nahe.
4. Sennit, $C_6H_{12}O_5$ } stehen dem Inosit nahe.
   (Chinovit, $C_6H_{12}O_4$.)

c) **Mannit und Isomere.**

1. Mannit $C_6H_{14}O_6$.
2. Dulcit, $C_6H_{14}O_6$.
3. Perseït, $C_6H_{14}O_6$.
4. Sorbit, $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Anhang. 5. Arabit, $C_5H_{12}O_5$.

I. Mono-Saccharide oder Glycosen, $C_6H_{12}O_6$.

Die Glycosen besitzen alle oben aufgeführten Eigenschaften der Kohlenhydrate, höchstens ist bei einigen die Gährungsfähigkeit mit Hefe unsicher. Als allgemeiner Unterschied von mehreren Gliedern der Gruppe II ist besonders die Eigenschaft, alkalische Metalllösungen zu reduciren, hervorzuheben, welche Eigenschaft bei einigen Disacchariden, z. B. beim Rohrzucker, erst nach dem Erwärmen mit Säure hervortritt (beim Milchzucker z. B. aber ohne weiteres vorhanden ist).

1. Dextrose.

Traubenzucker, Glycose oder Glucose par excellence, Stärkezucker, Krümelzucker, Honigzucker.

a) Vorkommen und Darstellung.

Wie oben angegeben ist reducirender Zucker oder Glycose, d. h. aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul abscheidender Zucker im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet, und in vielen Fällen ist Dextrose vorhanden.

Diese wichtigste aller Glycosen kommt jedoch selten oder nie allein vor, sondern sie ist stets von anderen Kohlenhydraten und speciell anderen Glycosen begleitet, von denen es zuweilen nicht ganz leicht ist, sie zu trennen (s. unten).

So findet sich meistens Lävulose neben Dextrose, und zwar häufig annähernd in dem Verhältnisse, welches sich zwischen diesen beiden Glycosen in dem sogen. Invertzucker, dem aus Rohrzucker durch Erhitzen mit

verdünnter Säure entstehenden Glycosegemenge (s. u.), findet.

Solche reducirende Zucker oder Glycosen sind nachgewiesen in süssen Früchten (Aepfeln, Beerenfrüchten etc.) (1) (s. u.), in geringer Menge in anderen Früchten und Samen, in Wurzeln und Knollen neben Stärke oder Rohrzucker, z. B. in Kartoffeln, in Blättern der mannigfachsten Art (61), z. B. Kartoffel-, Wein- (63), Rüben- (62), Pfirsich-, wilden Weinblättern (64) *(Ampelopsis hederacea)*. In 500 Grm. frischen Weinblättern fand NEUBAUER 3·5—6 Grm. Glycose, s. a. PETIT (405). In Blüthen der mannigfachsten Art, wo der Zucker sich in den Nectarien in grösserer Menge ansammelt und durch den süssen Geschmack sich kund giebt. Aus den Blüthen gelangt der Zucker in den Honig (1151) (zu 1 Kilo Honig sollen 5—6 Millionen Kleeblüthen erforderlich sein). Ferner findet sich Glycose in den Stengeln und den Stammorganen verschiedener Pflanzen, neben Stärke oder Rohrzucker, so in Mais- und Getreidestengeln (108), im Frühjahre im Birkensaft u. s. w., zuweilen in den als Mehlthau u. s. w. bekannten Ablagerungen auf Blättern, welche, wohl durch Insekten veranlasst, aus den Blättern ausgeschwitzt, oder aber von Insekten abgesondert werden.

Mit Sicherheit ist in diesen Glycosengemengen Dextrose nur dann nachgewiesen, wenn letztere in Substanz abgeschieden und an ihren Eigenschaften, speciell dem specifischen Drehungsvermögen, der Reductionsfähigkeit, Gährfähigkeit, der Phenylhydrazinverbindung, der Fähigkeit, mit Salpetersäure Zuckersäure zu liefern etc. als Dextrose erkannt ist.

Aus den eingetrockneten Säften süsser Früchte krystallisirt langsam Dextrose, und auf der Aussenseite solcher Früchte scheidet sich beim Eintrocknen und Lagern ein weissgelbliches Pulver ab, welches entweder hauptsächlich Dextrose oder wahrscheinlicher eine lose Doppelverbindung

von Dextrose und Lävulose ist (Tollens). (Auszuckern der Weintrauben oder Rosinen, Feigen, Datteln, Pflaumen etc.)

Mit Sicherheit ist Dextrose in den letztgenannten Früchten, in den Beeren von *Symphoricarpus racem.* (66) u. a. nachgewiesen. Aus dem Honig [s. z. B. (67)], d. h. den durch die Bienen gesammelten Honigsäften der Blüthen, scheidet sie sich bei dem Erstarren des letzteren ab, während Lävulose in Lösung bleibt. Ob Dextrose und Lävulose als solche in den Nectarien der Blüthen vorhanden gewesen sind, oder ob durch ein in den Bienen enthaltenes Ferment oder secernirte Ameisensäure (1153) ursprünglich vorhanden gewesener Rohrzucker diese Glycosen geliefert hat, ist im einzelnen Falle ungewiss.

Vielfach ist der Zucker der Vegetabilien quantitativ bestimmt, doch fast stets nur das Glycosen-Gemenge collectiv mittelst Fehling'scher Lösung.

Einige Zahlen sind z. B.

Pfirsiche	1—2%
Aprikosen	2—3%
Pflaumen	2—4%
Himbeeren, Erdbeeren, Stachelbeeren . . .	4—7%
Aepfel, Birnen	7—8%
Heidelbeeren	8%
Süsse Kirschen	10—11%
Traubenbeeren, je nach Sorte, Lage, Jahrgang	10—30%
Reife Bananen	10%

Ausser diesem Gehalt an reducirendem Zucker ist noch zuweilen eine nicht unbedeutende Menge an Rohrzucker vorhanden, dies ist jedoch bei einigen Früchten, z. B. bei den Weinbeeren, nicht der Fall.

Ueber das Reifen der Früchte und die Wanderung und Veränderung der Kohlehydrate derselben u. a. beim Nachreifen abgeschnittener Früchte s. ferner F. Mach (61); s. auch Beyer (1106).

Auf eine durch Jod fällbare Substanz der süssen Früchte (Stachelbeeren), welche Buignet (106) der Gerb-

säure an die Seite stellt, und deren Jodverbindung 16% Jod enthält (s. Jodstärke, welche nach Mylius gegen 19% Jod enthält), und auf in denselben Früchten befindliche jodbindende Substanzen, welche von Brunner und Chuard (107) Glycobernsteinsäure genannt und zu verschiedenen Hypothesen benutzt werden, kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

In dem Safte von Sorghumstengeln (108) ist neben 10—13% Rohrzucker 1—2% oder mehr Glycose, in demjenigen von Zuckerrohr ca. 1% Glycose gefunden, in dem Rübensafte sind zuweilen geringe Mengen Glycose vorhanden.

Reducirender, z. Th. rechtsdrehender Zucker ist im Blute vorhanden, und zwar normal recht wenig, zuweilen mehr, sodass der Gehalt, wenn man die Polarisations- oder Reductionsdaten auf Dextrose bezieht, auf 0·8—0·9% Glycose steigt, doch ist nicht erwiesen, dass dies Dextrose ist, es kann zuweilen ganz oder partiell statt derselben auch Maltose oder Milchzucker oder wohl auch Glycuronsäure vorhanden sein (68). An Zuckerharnruhr (Diabetes) leidende Kranke scheiden zuweilen Harn mit 10% oder mehr Dextrose.

Beim Kochen von Knorpel (Chondrin) mit verdünnten Säuren erhält man eine reducirende Substanz, welche nach Fischer und Bödecker (69) gährungsfähig ist, welche aber nach de Bary (70) linksdrehend und nach v. Mering (71) noch stickstoffhaltig ist. S. a. Krukenberg und andere Angaben (72). Dass eine Glycose aus Knorpel mit Säure entsteht, wird durch die hierbei stattfindende Bildung von Lävulinsäure bewiesen (73).

Nach Fischer und Bödecker lässt Knorpelgallerte, wenn sie vom Menschen genossen wird, den Glycosegehalt des Harns zunehmen.

Aus frischer Kalbsleber oder aus solcher, welche einige Tage auf Eis gelegen hatte, glauben Seegen und

KRATZSCHMER (74) beim Digeriren mit Wasser Dextrose erhalten zu haben.

In z. Th. wohl esterartiger Verbindung mit sehr verschiedenen anderen, nicht zu den Kohlenhydraten gehörenden Stoffen, und aus diesen durch Erwärmen mit Säuren oder durch Fermente isolirbar finden sich die Glycosen, und so auch die Dextrose, in den Glycosiden (s. Glycoside, Handwörterb. IV, pag. 425), denn durch Behandeln der Glycoside mit Säuren oder Fermenten werden neben sonstigen Stoffen Flüssigkeiten erhalten, welche FEHLING'sche Lösung reduciren. In früheren Zeiten wurde in solchen reducirenden Flüssigkeiten stets die Gegenwart von Dextrose angenommen; dies ist natürlich ungenau, und es ist nicht eher ein Urtheil über die Art der entstehenden Glycose zu fällen, als bis es gelungen ist, dieselbe durch passende Reinigung (s. z. B. 75) zu isoliren und durch Krystallisation, Schmelzpunkt, Gährfähigkeit und besonders die Bestimmung der specifischen Drehung zu charakterisiren.

In einigen Fällen ist dies gelungen, so liefern z. B.:
Amygdalin (76),
Salicin (77),
Populin (78),
Ruberythrinsäure (1095) mit Sicherheit Dextrose.

In vielen anderen Fällen ist eine krystallisirende, rechtsdrehende Glycose erhalten, deren Drehung oder andere charakteristische Eigenschaften jedoch nicht der Grösse nach bestimmt wurde, oder aber nicht diejenige der Dextrose gewesen ist. In diesen Fällen kann Dextrose, aber auch Galactose oder etwas anderes vorhanden gewesen sein.

Solcher krystallisirter, gährungs- und reductionsfähiger Zucker ist aus folgenden Glycosiden erhalten:
Aesculin (79).
Arbutin (80) und Methylarbutin.
Coniferin (81).

Crocin aus Safran (84) und aus *Gardenia*-Schoten (85), die Glycose ist reducirend, schwächer als Dextrose (s. Crocose).

Datiscin (86).

Fraxin (87).

Lokao (88), die Glycose ist optisch inactiv und reducirt schwächer als Dextrose (s. Lokaose).

Ononin und Onospin (89).

Glycose süss, krystallisirend, gährungsfähig.

Phloridzin (90).

$(\alpha)_D = 40°$. HESSE nennt diese Glycose Phlorose (s. d.).

Philyrin (91).

Glycose z. Th. krystallisirt.

Quercitrin liefert Isodulcit (s. d.).

Santonin (92), nach Untersuchungen von CANIZZARO, sowie von WEHMER und TOLLENS (83) nicht begründet.

Saponin (93), s. dagegen (94).

Scammonium und Scammonsäure (95).

Solanin (96) liefert wahrscheinlich Dextrose.

Thujin (97).

Aus Galläpfel-Gerbsäure ist zuweilen Glycose erhalten, so erhielt STRECKER (98) bis 22 %, ROCHLEDER und KAWALIER (99) erhielten verschiedene Mengen, zuweilen ca. 9 %, krystallisirten Zucker, und BUIGNET (100) erklärt die Glycose nach ihrem Drehungsvermögen für Dextrose. Nach Anderen, besonders nach SCHIFF (101), aber liefert das jetzt hergestellte Tannin (Gerbsäure) keine Glycose, und WEHMER und TOLLENS (102) erhielten aus Tannin mit Salzsäure keine Lävulinsäure.

Aus Eichenrindengerbsäure ist von BÖTTINGER (103) krystallisirte, rechtsdrehende Glycose [$(\alpha)_D$ nicht bestimmt (104)] erhalten, nach einer neueren Bestimmung BÖTTINGER's (104) jedoch Quercit. Nach ETTI (105) geht häufig in die Eichenrindengerbsäure Lävulin ein, welches beim Erwärmen mit Säure Lävulose liefert.

Ueber die zahlreichen anderen Glycoside und die daraus entstehenden syrupförmigen Zucker s. Handwörterbuch IV, pag. 425.

Aus anderen complicirteren Kohlenhydraten (s. die betr. Körper) ist Dextrose krystallisirt hergestellt und mit Bestimmtheit als solche charakterisirt worden; so aus:

Rohrzucker (neben Lävulose).
Milchzucker (neben Galactose).
Maltose.
Trehalose.
Melezitose.

Die Glycose aus Trehalose und Melezitose ist zwar nicht krystallisirt erhalten worden, doch stimmt die specifische Drehung (s. übrigens 604a); nähere Untersuchung ist wünschenswerth.

Stärke, Dextrin etc.
Glycogen.
Lichenin.
(α)-Amylan.
Cellulose und Holz.

Reducirende, gährungsfähige, rechtsdrehende Glycosen sind ferner aus vielen anderen Kohlenhydraten dargestellt, ohne dass mit der jetzt zu fordernden Strenge nachgewiesen ist, dass Dextrose bei dieser Reaction entsteht, es ist jedoch sehr möglich, dass Dextrose, eventuell neben anderen Glycosen, vorhanden ist.

Hier sind zu nennen:

Raffinose, Melitose (liefert Galactose, Lävulose und wahrscheinlich Dextrose).
Pflanzenschleim und Pectinkörper.

Agar-Agar, Carragheen-Moos geben Galactose, Metapectinsäure giebt Arabinose, Gummi arabicum, Kirschgummi, Traganth geben Arabinose resp. Galactose, s. f. thierisches Gummi, Knorpelsubstanz u. s. w. (69—72).

Zur Darstellung der Dextrose sind besonders Rohrzucker und Stärke geeignet.

A) Aus Rohrzucker stellt man leicht geringere Mengen reiner Dextrose dar, indem man ihn mit verdünnter Säure in Invertzucker, d. h. ein Gemenge von Dextrose und Lävulose, verwandelt und aus diesem von Säure befreiten und eingedampften Invertzuckersyrup Dextrose krystallisiren lässt, worauf man die letztere durch mehrfaches Umkrystallisiren reinigt. Das Krystallisiren von Dextrose aus dem Invertzuckersyrup findet nach SCHEIBLER sehr langsam im Dunkeln, schneller im Licht statt (124). Oder aber man befolgt die Vorschriften von SCHWARZ (109) und NEUBAUER (110) oder am besten SOXHLET (111). S. a. WORM-MÜLLER (112).

Man erwärmt im Wasserbade in einem grossen Glasgefässe 12 Liter Alkohol von 90° Tr. mit 480 Cbcm. rauchender Salzsäure auf 45—50°, während man 4 Kilo Rohrzuckerpulver unter Umrühren einträgt. Nach 2 Stunden ist der Zucker gelöst und invertirt; man lässt erkalten und rührt dann etwas Dextrose-Anhydrid ein, welches die Krystallisation anregt. Nach einigen Tagen giesst man die mehr oder weniger gefärbte Lösung ab, saugt das Dextrosepulver mit der Luftpumpe unter Nachguss von verdünntem Alkohol so lange ab, bis die Salzsäure entfernt ist, und krystallisirt die Dextrose aus Methylalkohol (SOXHLET) oder aus Aethylalkohol um. Hierbei ist es nach meinen Erfahrungen am besten, die Dextrose in ca. der Hälfte ihres Gewichtes an Wasser im Wasserbade zu lösen, das doppelte Volum dieser Lösung an 90—95 proc. Alkohol hinzuzubringen, eventuell diese Mischung noch einige Zeit mit reiner Thierkohle zu digeriren und warm zu filtriren, wobei man sich, falls es erforderlich ist, eines Warmwassertrichters bedient. Bald, besonders auf Anregung durch eine Spur eingerührter Dextrose, fällt Dextroseanhydrid als feines Krystallpulver aus, welches man durch Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol, und zuletzt etwas Aether, reinigt und auf Tellern an der Luft trocknet. 2 Kilo Rohrzucker haben mir auf diese Weise meist gegen 400 Grm. reines Dextroseanhydrid gegeben.

B) Die Darstellung aus Stärke eignet sich zur Gewinnung grösserer Menge und ist die industriell einzig angewandte.

Nachdem KIRCHHOFF (114) und PAYEN gezeigt haben, dass aus Stärke mit Säuren Dextrose entsteht, wird dies seit 60 Jahren in stets steigendem Maasse zur Herstellung des sogen. Trauben-, Stärke-,

Krümel-, Brauzuckers benutzt; d. h. einer unreinen, stets noch Pro dukte, welche zwischen Stärke und Dextrose liegen, enthaltenden Substanz; erst in neuerer Zeit kommt, besonders auf Anregung von SOXHLET, von einer Fabrik in Chicago [Chemiker A. BEHR. (134)] wirklich reines krystallisirtes Dextroseanhydrid in den Handel.

Zu diesen Darstellungen im Grossen benutzt man die frisch aus Kartoffeln oder Mais abgeschiedene, nicht getrocknete Stärke; man trägt sie mit kaltem oder lauwarmem Wasser angerührt unter Umrühren allmählich in kochende, verdünnte Säure, so dass zu starke Verdickung vermieden wird, und erhitzt dann das dünn gewordene Gemenge, welches die Stärke gelöst enthält, in offenen, besser aber in geschlossenen Kesseln längere Zeit auf Temperaturen bis gegen 120°, bis die Verzuckerung möglichst weit gediehen ist, bis also nicht nur Jod keine Färbung mehr hervorbringt, sondern bis auch Alkohol gar keine Dextrinfällung mehr veranlasst. SOXHLET macht darauf aufmerksam, dass man, um möglichst vollkommene Verzuckerung zu erreichen, nicht weniger als 4½ Thl. ½proc. Schwefelsäure auf 1 Thl. Stärke nehmen darf, und dass man in verschlossenen Kesseln arbeiten muss (113). Die so erhaltene Dextroselösung wird von der angewandten Säure durch Fällungsmittel (falls Schwefelsäure angewandt war, durch kohlensauren Kalk, eventuell kohlensauren Baryt) befreit, mit Kohle entfärbt, im Vacuum eingedampft und in warmen Räumen nach Einrührung von etwas Dextrose zum Krystallisiren gestellt. Die erhaltene krystallinische, weiche Masse wird durch Centrifugen von Syrup befreit, mit wenig Wasser wieder verflüssigt und durch neue Krystallisation oberhalb 30° und nachfolgendes Ausschleudern oder Absaugen das Dextroseanhydrid als trockene, weisse dem Hutzucker ähnliche Masse gewonnen.

Wenn die Stärke weniger lange oder nicht im richtigen Verhältnisse mit Säure erwärmt worden war, bleibt die Verzuckerung unvollständig, die Dextroselösung erstarrt dann zwar, die Masse bleibt aber weicher, wird freilich allmählich trocken und lässt sich in Krümel zerkleinern, hält aber noch viel Dextrin oder ähnliches, welches freilich beim Gallisiren des Weines u. s. w. zuweilen erwünscht sein möchte. Ueber die zum Umwandeln der Stärke günstigsten Säurequantitäten sind ausser von SOXHLET (s. o.) früher von PAYEN, von SACHSSE (114b), ALLIHN, SALOMON (115) Angaben gemacht, nach ALLIHN (116) erhitzt man die Stärke mit 1 proc. Schwefelsäure 3 Stunden auf 114° oder 4 Stunden auf 108°. Ob organische

Säuren, welche auch die Umwandlung der Stärke bewirken, im grossen angewandt werden, ist mir nicht bekannt [s. übrigens (1154)], ebenso wenig, ob Salzsäure angewandt wird. Salpetersäure ist auch empfohlen (117).

Aus unreinem sogen. Traubenzucker reine Dextrose herzustellen, ist eine mühsame Arbeit. Nach MOHR (118) löst man das Rohprodukt in seinem halben Gewicht Wasser und lässt auskrystallisiren, was Monate dauern kann. Nach HESSE (119) löst man reineren Stärkezucker in Alkohol, verdunstet, lässt krystallisiren, wäscht mit Alkohol aus und krystallisirt aus Alkohol um. Ich habe am besten das Ziel durch Pressen der aus dem Rohprodukt durch Schmelzen mit wenig Wasser und Erstarren erhaltenen, krystallinischen Massen, wobei die Verunreinigungen entfernt werden, mehrfache Wiederholung dieser Operation und Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol erreicht (120). Siehe auch die Patente von SOXHLET (121) und von BEHR (122).

Reine Dextrose kann man ferner aus erstarrtem Honig erhalten, falls dieser frei von Rohrzucker ist, indem man ihn durch Pressen oder poröse Unterlagen von Syrup befreit und umkrystallisirt, s. z. B. (125).

Ferner liefert aus diabetischem Harn auskrystallisirter Zucker durch Umkrystallisiren reine Dextrose, doch muss man jederzeit auf eventuelles Vorhandensein von Dextrose-Chlornatrium (und vielleicht von Maltose) gefasst sein und prüfen.

Behandeln von Stärke mit Malz, wie es früher zur Gewinnung von Dextrose empohlen war, führt nicht zum Ziel, weil auf diese Weise nicht Dextrose, sondern Maltose entsteht, was vor den Untersuchungen von DUBRUNFAUT, O'SULLIVAN u. A. (s. Maltose und Stärke) nicht bekannt war. Uebrigens sind die auf diese Weise entstehenden Syrupe oder auch feste Massen zu manchen praktischen Zwecken dienlich.

Beim Krystallisiren aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol oder beim Krystallisiren concentrirter wässriger Lösungen bei 30—35° C. krystallisirt Dextrose-Anhydrid, beim Krystallisiren wässriger Lösungen in der Kälte dagegen das Hydrat, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

b) Einige Eigenschaften der Dextrose.

Uebergiesst man Dextroseanhydrid in der Kälte mit wenig Wasser, so backt es unter Erwärmung zusammen

(TOLLENS), lässt man frische, kaltbereitete Lösungen rasch verdunsten, so krystallisirt Anhydrid (SOXHLET), kocht man vorher auf, so krystallisirt dagegen nachher allmählich das Hydrat. Andere Hydrate, so ein von ANTHON (126) und von MATEGZEK (127) beschriebenes, $2C_6H_{12}O_6 + H_2O$, scheinen nach neueren Untersuchungen nur Gemenge von Anhydrid und Monohydrat gewesen zu sein. Siehe SOXHLET (128).

Das Hydrat ist an der Luft, sowie auch über Schwefelsäure bei unterhalb ca. 15° beständig, erhöht man die Temperatur sehr langsam, so verliert es das Wasser, ohne zu schmelzen und sein Aussehen zu ändern. Erhöht man die Temperatur zu schnell oder bringt man das Hydrat sogleich in einen auf 100° geheizten Trockenschrank, so schmilzt es, entwässert sich dann sehr schwer und wird gelb.

Das Dextrose-Anhydrid, $C_6H_{12}O_6$, bildet schnell abgeschieden ein Krystallpulver, welches nach dem Trocknen locker zusammenhängt, oder sehr feine Nadeln, langsam ausgeschieden bildet es harte, klingende Krusten (129), eventuell auch gut ausgebildete Krystalle (128).

Der Schmelzpunkt ist 146° nach DUBRUNFAUT und SCHMIDT, 144° nach HESSE (130).

Das spec. Gew. nach BÖDECKER 1·5384, nach Anderen niedriger (131).

Das Hydrat, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, bildet meist Warzen oder blumenkohlartige Massen, welche aus 6seitigen, das Licht doppeltbrechenden Täfelchen bestehen, und auch rosettenartige Krystalle (132).

Es schmilzt nach verschiedenen Angaben bei ca. 80—86°. Wie natürlich hängt dies von der Art des Erhitzens ab, denn je langsamer man erhitzt, desto mehr entwässert sich das Hydrat vor dem Schmelzen, und desto höher liegt der Schmelzpunkt. Selbst in zugeschmolzenen Röhrchen tritt übrigens völliges Schmelzen erst oberhalb 100° ein (133).

Der Geschmack der Dextrose ist weniger süss als derjenige des Rohrzuckers, meist findet man die Hälfte der Süsse des Rohrzuckers angegeben, nach BEHR (134) ist $\frac{3}{5}$ richtiger. Nach HERZFELD und T. SCHMIDT süssen 1·53 Thle. Dextrose wie 1 Thl. Rohrzucker (134a).

Dextrose ist in Wasser sehr leicht, besonders in der Wärme, löslich, man findet u. A. die Angabe von ANTHON, dass 100 Thle. Wasser 81·68 Thle. Anhydrid und 97·85 Thle. Hydrat bei 15° C. lösen, welche Zahlen, abgesehen davon, dass sie nicht zusammenstimmen, wohl der Revision bedürfen. Die Lösungen sind leicht übersättigt, indem besonders etwas verunreinigte Dextrose langsam krystallisirt, sie sind syrupartig, nicht fadenziehend.

Absoluter Alkohol löst Dextrose kaum, verdünnter dagegen besonders beim Erhitzen leicht.

ANTHON (126) giebt folgende Zahlen:

100 Thle. Alkohol vom spec. Gew.

	0·837	0·880	0·910	0·950	
lösen bei 17·5°	1·95	8·10	16·01	32·5	Dextrose-
bei Siedehitze	27·7	136·6	—	—	Anhydrid

Methylalkohol von 0·810—0·820 spec. Gew. benutzt SOXHLET, wie angegeben, vorzugsweise zum Umkrystallisiren.

In Aether, Kohlenwasserstoffen etc. ist Dextrose wie fast alle Kohlenhydrate unlöslich, und Aether fällt sie aus alkoholischer Lösung. In Anilin (135), Essigsäure, Essigäther ist Dextrose etwas löslich.

Die specifischen Gewichte wässriger Lösungen sind von POHL, ANTHON, GRAHAM, HOFMANN und REDWOOD bestimmt, sowie neuerdings von SALOMON (136) nach Bestimmungen von TOLLENS und eigenen zu einer Tabelle geordnet, von welcher hier ein Auszug folgt, es sind darin angeeben die Gramm Dextroseanhydrid, welche 100 Cbcm. wässrige Lösung vom bezeichneten, bei 17·5° genommenen spec. Gew. (Wasser von 17·5° = 1) enthalten.

Grm. Dextrose	Spec. Gew.	Grm. Dextrose	Spec. Gew.
1	1·00375	35	1·1310
5	1·0192	40	1·1494
10	1·0381	45	1·1680
15	1·0571	50	1·1863
20	1·0762	55	1·2040
25	1·0946	60	1·2218
30	1·1130		

c) Verhalten gegen polarisirtes Licht.

Wie BIOT (137) entdeckte, besitzt Dextrose die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichts zu drehen und zwar nach rechts. Vielfach ist die Grösse dieser Drehung bestimmt worden, und eine Reihe verschiedener Zahlen ist nach und nach angegeben, welche um so reicher geworden ist, als die Zahlen bald auf das gewöhnliche gelbe Licht, $(\alpha)_j$, bald auf die Kochsalzflamme oder das Natriumlicht, $(\alpha)_D$, berechnet sind (138). Besonders die Schwierigkeit der Herstellung wirklich reiner Dextrose ist hiervon die Ursache gewesen. Fast genaue Zahlen hat HESSE (130) geliefert. Systematisch hat TOLLENS (139) die specifische Drehung von Dextroselösungen verschiedener Concentration bestimmt und gefunden, dass die specifische Drehung mit wachsender Concentration der Lösung bedeutend zunimmt.

TOLLENS giebt (pag. 2238) als Resultat der letzten genauesten Untersuchungen die folgenden Formeln:

für das Anhydrid $C_6H_{12}O_6$

$$(\alpha)_D = 52{\cdot}50^\circ + 0{\cdot}018796\,P + 0{\cdot}00051683\,P_2,$$

und für das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$

$$(\alpha)_D = 47{\cdot}73^\circ + 0{\cdot}015534\,P + 0{\cdot}0003883\,P_2,$$

worin P den Procentgehalt der Lösungen an resp. Anhydrid oder Hydrat bezeichnet. Drückt man diese Formeln graphisch aus, so erhält man parabolische, zuerst wenig, nachher stärker sich erhebende Curven.

Hiernach ist die specifische Drehung sehr verdünnter Lösungen am geringsten, sie nimmt dann allmählich zu,

ist bei 10proc. Lösungen resp. 52·74° und 47·92°, und steigt bei 100proc. Lösung auf resp. 59·51° und 53·17°.

Dextrose zeigt in hervorragendem Maasse die Erscheinung der Birotation, denn unmittelbar nach der Auflösung ist ihre spec. Drehung $(\alpha)_D$ = nahe 100°, die Drehung sinkt jedoch während des Beobachtens sehr rasch und bleibt nach 24 Stunden constant. Diese constante Grösse stellt sich in einer Viertelstunde beim Erwärmen auf 100° ein.

Ist die Dextrose nicht krystallisirt, d. h. war sie vorher geschmolzen und amorph erstarrt (140), so zeigt sie nach dem Auflösen sofort die kleinere, constant bleibende Zahl für $(\alpha)_D$.

Man hat versucht, dies verschiedene Verhalten mit dem Wassergehalt der betreffenden Dextrose in Verbindung zu bringen, doch vergebens; es lässt sich bis jetzt nur sagen, dass die Dextrose in zwei Modificationen, einer weniger drehenden und einer stärker drehenden vorkommt, von welchen die letztere beim Stehen in die erstere übergeht.

In stark alkoholischer Lösung behält die Dextrose ihre doppelt so starke Drehung ohne Zurückgang (141).

Die Temperatur soll ohne Einfluss auf die Drehung der Dextrose sein. Langes Kochen der Lösung vermindert sie (wohl indem die Dextrose anfangende Zersetzung erleidet) (142).

Beimengungen, besonders alkalische, so Kalk, vermindern die Drehung bedeutend und zersetzen dann bald die Substanz.

d) Verhalten beim Erhitzen.

Dextroseanhydrid lässt sich, etwas Färbung abgerechnet, ohne Zersetzung zu erleiden, vorsichtig auf über 100° erhitzen, es schmilzt bei 144—146° und erstarrt zu einer amorphen Masse, welche mit Wasser allmählich wieder Dextrosekrystalle liefert. Bei 170° entweicht ca. ein Molekül Wasser, wobei amorphes Glycosan, $C_6H_{10}O_5$,

bleibt, welches beim Behandeln mit Wasser wieder in Dextrose übergehen soll. DEGENER hat gefunden, dass auf bestimmte Temperatur gebrachte Dextrose ihr Drehungsvermögen sehr bedeutend vermehrt, ihr Reductionsvermögen vermindert, übrigens mit Säuren wieder in Dextrose zurückverwandelt wird.

Oberhalb 200° tritt unter Schwärzung und Entwicklung von Gasen und Dämpfen Zersetzung ein, und es bleibt eine braunschwarze Masse, welche, durch schwächeres Erhitzen erhalten, zum grössten Theil in Wasser, durch stärkeres Erhitzen erhalten, weniger in Wasser als in Alkohol löslich ist, welche einen bitteren Geschmack zeigt und unter dem Namen Caramel, gebrannter Zucker, Zuckercouleur zum Gelb- bis Braunfärben von Esswaaren, Liqueuren etc. dient. Nach GELIS (144) sind diese Stoffe den aus Rohrzucker beim Erhitzen entstehenden wenigstens sehr ähnlich (s. Rohrzucker).

Bei trockener Destillation von Dextrose wie von anderen Zuckerarten entweichen wahrscheinlich stets dieselben Produkte:

Neben Gasen wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und neben Wasser entweichen Aldehyde wie Acetaldehyd, Furfurol (147), Ketone wie Aceton, Metaceton (?), Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure (?).

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr entsteht eine Flüssigkeit, welche Sauerstoff und Stickstoff absorbirt (148).

Beim Erhitzen mit Wasser auf hohe Temperatur erhielt MUNK (149), nach HOPPE-SEYLER's Methode einen reducirenden, nicht gährungsfähigen Körper und Brenzkatechin.

e) Verhalten gegen Säuren.

In concentrirter kalter Schwefelsäure löst sich Dextrose ohne Schwärzung (Lävulose sowie Rohrzucker schwärzen sich), indem Dextrose-Schwefelsäure ent-

steht (152). Alkohol scheidet aus dieser Lösung nach MUSCULUS und ARTHUR MEYER (153) eine Verbindung von Diglycose (s. d.) mit Alkohol aus. Nach HÖNIG und SCHUBERT (154) besitzen die so entstehenden Condensationsprodukte um so höhere specifische Drehung, bei je höherer Temperatur (bis 35°) sie dargestellt wurden, das bei 35° gewonnene »End-Dextrin« besitzt $(\alpha)_D = 138 \cdot 7°$. Vielleicht entstehen dieselben Stoffe aus Stärke und Cellulose (s. d.).

Verdünnte Schwefelsäure (155) zersetzt bei längerem Kochen langsam die Dextrose unter Bildung von Huminsubstanz, Lävulinsäure und Ameisensäure.

Salzsäuregas liefert nach GAUTIER (156) Diglycose oder Dextrin. Verdünnte Salzsäure bei gelinder Einwirkung nach GRIMAUX und LEFÈVRE (1304) ebenfalls.

Verdünnte Salzsäure liefert bei längerem Kochen schneller als Schwefelsäure bedeutende Mengen Lävulinsäure (155, 72, 73).

f) Verhalten gegen Alkalien.

Alkalien wirken zersetzend; schnell in der Wärme, langsamer in der Kälte färbt sich die Lösung gelb bis braun, indem sich viel Wärme entwickelt, so dass mit festem Kali sich Aufkochen oder Fortschleudern zeigt (157).

Hierbei entstehen flüchtige und nichtflüchtige Stoffe, und bei gelinderer Einwirkung des Alkali nimmt die Dextrose die Eigenschaft, FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte bald zu reduciren, an.

Aus dem Destillat lässt sich u. a. eine bei 80° siedende, brennbare Flüssigkeit isoliren, in welcher nach EMMERLING und LOGES (157) wahrscheinlich Acetol. $C_3H_4O_2$, d. h. der Aldehyd der Brenztraubensäure, enthalten ist (157 a). Daneben sind wohl andere Substanzen vorhanden, so fanden ROCHLEDER und KAWALIER (158) Aceton.

Im Destillationsrückstande sind verschiedene Säuren: Als Hauptprodukt kann man Milchsäure be-

trachten, denn HOPPE-SEYLER (159) erhielt 10—20% der Dextrose an dieser Säure, und KILIANI (160) 30—40% milchsaures Zink. NENCKI und SIEBER (161) fanden 41% der Dextrose an Milchsäure nach Digestion mit Kali bei 35—40°, ferner sollen Ameisen- und Essigsäure entstehen.

Daneben bilden sich braungefärbte, amorphe Stoffe, welche als Glucinsäure, Saccharumsäure, Japonsäure (aus Catechu sonst hergestellt), Melassinsäure (165, 166) beschrieben sind und näheres Studium erfordern.

Die Glucinsäure (163) hat nach PELIGOT und nach MULDER die Zusammensetzung eines Kohlenhydrates, ist amorph und bildet braunrothe amorphe Salze, sie färbt sich mit Eisenchlorid violett, fällt Blei- und Silbersalze und schmeckt bitter. Sie ist leicht zersetzlich unter Bildung von braunen Flocken (MULDER's Apoglucinsäure, $C_9H_{10}O_5$ (?) (164).

Das bei Einwirkung von Kalk auf Dextrose entstehende Saccharin scheint mit Kali sich nicht zu bilden (167).

Bei Einwirkung von Kali auf Dextrose wird zugleich Sauerstoff absorbirt und zwar ca. 1½ Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Dextrose (168).

Kohlensaures Natron wirkt in verdünnter Lösung weniger energisch, doch, wie es scheint, in gleicher Richtung, wenigstens findet auch Sauerstoffabsorption statt. Nach POGGIALE wird die Zerstörung der Glycose des Blutes auch durch Alkalicarbonat beeinflusst (168a). Stickstoff sollte nach DEHÉRAIN von mit Alkali vermischter Dextrose absorbirt werden, das findet jedoch nach SCHLÖSING (166) nicht statt.

Barythydrat scheint dieselben Stoffe zu geben; GAUTIER (169) erhielt ferner noch Brenzcatechin, Protocatechusäure und vielleicht Phloroglucin. REICHARDT erhielt Saccharumsäure (165).

Kalkhydrat wirkt ebenfalls ein. Der Kalk löst sich z. Th. auf, allmählich bräunen sich die Flüssigkeit sowohl

als auch der Niederschlag, und es entsteht neben Glucinsäure, Melassinsäure etc., wie PELIGOT (171) fand, Saccharin oder vielmehr saccharinsaures Calcium, s. a. SCHEIBLER (172), KILIANI (173), CUISINIER (174). Hierbei wird bedeutend Sauerstoff aufgenommen (173a).

Neben Saccharin entstehen Milchsäure, ferner andere syrupförmige Stoffe, welche noch reducirend wirken, jedoch optisch unwirksam sind (174).

Ammoniak verändert nach THÉNARD (174a) die Dextrose beim Erhitzen, es entstehen braune amorphe Substanzen, welche bitter schmecken, 10—19·32$\%$ Stickstoff enthalten, aus der Luft Sauerstoff absorbiren, gewissen stickstoffhaltigen Huminsäuren nahe stehen und erst beim Schmelzen mit Kali wieder Ammoniak abgeben. Ein ähnliches Produkt hat THÉNARD durch Erhitzen von Dextroselösung mit salpetersaurem Baryt erhalten (148).

SCHOONBROODT (170) erhielt diese Stoffe aus Zucker, Ammoniak und Phosphorsäure-Anhydrid. Er giebt die Formel, $C_{24}H_{36}N_4O_{11}$.

Ferner entstehen beim Erhitzen von starkem Ammoniak mit Dextrose nach TANRET (171a) 2 stickstoffhaltige flüssige Basen, das α-Glycosin, $C_6H_8N_2$, welches bei 136° siedet, und das β-Glycosin, $C_7H_{10}N_2$, welches bei 160° siedet, und weiter sah LABORDE (172a) beim Leiten von Ammoniak über Dextrose, nachdem sich letztere verflüssigt hatte, kleine nicht näher untersuchte Krystalle entstehen.

Mit Anilin bildet sich beim Erwärmen Dextroseanilid (1098).

Milchsäure bildet sich nach NENCKI und SIEBER mit Ammoniak nicht, wohl aber mit Tetramethylammoniumhydroxyd sowie Neurin, wenn man Dextrose bei 35—40° mit letzteren digerirt.

g) Reduction der Dextrose.

In alkalischer Lösung nascirender Wasserstoff wandelt Dextrose (wie auch Lävulose s. u.) in Mannit um,

während der sich in saurer und neutraler Lösung entwickelnde Wasserstoff ohne Wirkung ist (150). Die Quantität des entstehenden Mannits ist nur gering (aus 500 Grm. Dextrose erhielt KRUSEMAN nur 40 Grm. Mannit) und es scheint, dass, wie SCHEIBLER (151) hervorhebt, nicht die Dextrose selbst, sondern ihre mit Natron entstehenden (ersten) Zersetzungsprodukte den nascirenden Wasserstoff unter Bildung von Mannit aufnehmen.

Neben Mannit entsteht, besonders wenn die Reduction bei etwas hoher Temperatur stattgefunden hatte, eine gewisse Menge verschiedener Alkohole (BOUCHARDAT, KRUSEMAN) der Fettsäurereihe.

h) Oxydation der Dextrose und Wirkung der Halogene.

Dextrose ist in neutraler oder säuerlicher Lösung völlig luftbeständig, in alkalischer Lösung wird dagegen besonders in der Wärme Sauerstoff absorbirt (s. o.).

Elektrolytisch entwickelter Sauerstoff bildet neben Ameisensäure, Zuckersäure u. s. w. Oxymethylen (175). Auch Ozon wirkt oxydirend.

Salpetersäure liefert Zuckersäure (176, 684), dann nach HORNEMANN's ausgedehnten Versuchen, welche übrigens in mancher Hinsicht unklar sind (177), Weinsäure, während KILIANI (178) neben Zuckersäure keine Wein- oder Traubensäure fand, zuletzt Oxalsäure resp. Kohlensäure, Ameisensäure Blausäure etc.

Chlor bildet mit trockener Dextrose langsam in der Kälte, rasch bei 120° eine braune Masse.

Chlor und Brom wirken bei Gegenwart von Wasser und nachfolgendem Behandeln mit Silberoxyd oxydirend.

Es entsteht hierbei nach HLASIWETZ und HABERMANN (179) Glyconsäure, $C_6H_{12}O_7$ (s. d.), welche u. a. von KILIANI (180) und HERZFELD (181) studirt worden ist.

Neben Glyconsäure entsteht hierbei nach HERZFELD Zuckersäure (181).

Jod mit Natron liefert mit Dextrose bei längerem

Erwärmen wenig Jodoform, wozu wahrscheinlich die mit Natron entstehende Milchsäure das Material liefert (182). Auch mit doppelkohlensaurem Kali und Jod entsteht nach MILLON Jodoform (183).

i) Oxydirende Metalloxyde.

Glycose wird leicht unter Reduction der betreffenden Oxyde von Goldoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Platinoxyd, Kupferoxydhydrat, Wismuthoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Bleioxydhydrat, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, langsamer in der Kälte, schneller in der Wärme oxydirt, besonders leicht findet dies bei Gegenwart von Alkali, speciell Kali oder Natron statt, wie ja Dextrose beim Erwärmen mit Alkali Sauerstoff absorbirt (s. o.), und folglich werden ebenfalls die mit Alkali versetzten Salze dieser oben genannten Metalloxyde sowie noch mancher anderen, besonders beim Erwärmen, reducirt. Ferner werden manche andere Stoffe, wie Ferricyankalium, Indigo, Pikrinsäure, Orthonitrophenylpropiolsäure, Lackmus, Alizarinblau u. s. w. durch Erwärmen mit Dextrose und Alkali reducirt.

Man benutzt dies zum qualitativen und quantitativen Nachweise der Dextrose, sowie anderer Zuckerarten (s. u.).

Die hierbei entstehenden Produkte sind in einigen Fällen untersucht:

Mit Silberoxyd entsteht neben Ameisensäure Oxalsäure, Kohlensäure, nach KILIANI Glycolsäure, mit ammoniakalischer Silberlösung Ameisensäure und Oxalsäure [TOLLENS (184)].

Mit Quecksilberoxyd entsteht nach HERZFELD Glyconsäure und Glycolsäure, dagegen nicht Trioxybuttersäure (184a, 186a). Früher war letztere gefunden worden.

Mit Kupferoxydhydrat nach HABERMANN und HÖNIG (185) neben amorphen Stoffen Kohlensäure, Ameisen-

säure, Glycolsäure u. s. w. WORM-MÜLLER und HAGEN (186).

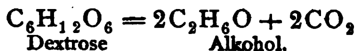
Mit alkalischer tartrathaltiger Lösung von Kupfersalzen (FEHLING'scher Lösung, sowie ähnlichen Flüssigkeiten) wird Dextrose leicht unter Abscheidung von Kupferoxydul oxydirt, indem ca. 2½ Atom Sauerstoff von $C_6H_{12}O_6$ aufgenommen werden.

Die hierbei stattfindenden Reactionen sind trotz mancher Untersuchungen nur wenig bekannt. Neben wenig Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure und einem Gummi (REICHARDT) entstehen hierbei verschiedene Säuren, welche z. Th. schwerlösliche Kalk- und Barytsalze liefern. REICHARDT (187) sowie FELSKO (188) schieden unter Anwendung von Kali und essigsaurem Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd eine Gummisäure, $C_8H_5O_5$, und BEYER (189) eine Oxygummisäure ab, deren z. gr. Thl. amorphe Salze sie untersuchten, welche aber, wie CLAUS (190) glaubt, der Hauptsache nach Tartronsäure gewesen sind. Man kann übrigens aus einigen Analysen, besonders von BEYER, noch besser die Formel der Mesoxalsäure, $C_3H_2O_5 + 3H_2O$, ableiten (TOLLENS).

Uebermangansaures Kalium oxydirt Dextrose zu Kohlensäure und Oxalsäure (191, 1116).

k) Gährung.

Dextrose gährt mit Hefe leicht und vollständig (s. Handwörterbuch IV, pag. 279) unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure nach der Gleichung



$$\underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} = 2\underset{\text{Alkohol,}}{C_2H_6O} + 2CO_2$$

ferner ebenso mit *Mucor racemosus, Mucedo circinelloïdes.*

Mit Spaltpilzen verschiedener Art stellt sich Milchsäure- und Buttersäure-Gährung ein, mit anderen Organismen Schleim- und Mannitgährung, sowie Dextrangährung und sogen. Cellulosegährung. Man sehe über diese Vorgänge (Wörterbuch IV, Art. Gährung, pag. 287, 288—292).

Mit *Micrococcus oblongus* in Berührung bildet sie unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft Glyconsäure und Oxyglyconsäure, $C_6H_{12}O_8$ (191 a), eine Säure, welche nicht identisch mit einer gleich zusammengesetzten Säure ist, welche MAUMENÉ aus Rohrzucker erhalten haben will.

Der elektrische Strom zersetzt Dextrose. Hierbei entstehen Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure. Kohlenoxyd. Leitet man Ströme, deren Richtung schnell wechselt, hindurch, so erhält man etwas Alkohol (BERTHELOT), ferner erhielt RENARD (36) Zuckersäure und Oxymethylen durch Electrolyse einer angesäuerten Dextroselösung (s. o.).

Verbindungen der Dextrose.

A. Verbindungen mit Basen.

Sie sind in der Einleitung schon angedeutet, indem man sie zur Bestimmung der Moleculargrösse der Dextrose benutzen kann.

In den meisten Fällen ist nicht zu entscheiden, ob in diesen Verbindungen Anlagerungen von Dextrose und Metalloxyd oder Einlagerung von Metall in das Molekül der Dextrose stattgefunden hat. Wenn die analytischen Resultate genau auf $C_6H_{11}O_6M$ passen, kann man das letztere annehmen.

Kaliumdextrosat, $C_6H_{11}KO_6$, (192) und

Natriumdextrosat, $C_6H_{11}NaO_6$, werden durch Mischen stark gekühlter alkoholischer Lösungen von Dextrose und solcher von Kali oder Natron resp. Kalium- oder Natriumalkoholat als Fällungen erhalten, welche mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet werden müssen. Sehr hygroskopische, leicht zersetzliche, alkalisch reagirende Pulver, welche schon durch Kohlensäure zersetzt werden und sich bei sehr geringer Temperaturerhöhung braun färben. Kaliumdextrosat kann zur Abscheidung der Dextrose aus Harn benutzt werden, indem alkoholisches Kali aus dem mit Alkohol versetzten Harn das in Alkohol unlösliche Dextrosat fällt.

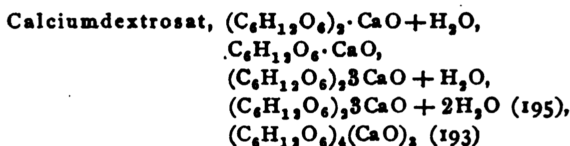
BRENDECKE (193) hat Natron- und Kaliverbindungen des Stärkezuckers mit halb so viel Base, also 2 Mol. Dextrose auf 1 Na oder K beschrieben. (Ist der Stärkezucker rein gewesen? T.)

Dextrose-Baryt.

Es sind die Verbindungen $(C_6H_{12}O_6)_2BaO$, $(C_6H_{12}O_6)_4 3BaO$

und $(C_6H_{12}O_6)_2 3BaO + 2H_2O$ beschrieben (194). Aus PELIGOT's Analysen (195) folgt einigermaassen $(C_6H_{12}O_6)_4(BaO)_3 + 3H_2O$ (oder $C_{24}H_{42}O_{24}Ba_3 + 6H_2O$). S. auch BRENDECKE (193), welcher 39·07 ₰ BaO fand, was $(C_6H_{12}O_6)_4(BaO)_3$ entspricht.

Sie entstehen beim Vermischen alkoholischer Lösungen der Bestandtheile oder durch Fällen der betreffenden gemischten wässrigen Lösungen mit Alkohol. Weisse, leicht zersetzliche und braun werdende Flocken.



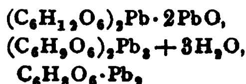
Calciumdextrosat, $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot CaO + H_2O$,
$C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$,
$(C_6H_{12}O_6)_2 3CaO + H_2O$,
$(C_6H_{12}O_6)_2 3CaO + 2H_2O$ (195),
$(C_6H_{12}O_6)_4(CaO)_3$ (193)

sind aufgeführt.

Dextrose-Magnesia scheint zu existiren (198).

Dextrose-Bleioxyd oder Blei-Dextrosat.

Durch Bleizucker wie Bleiessig wird Dextrose nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak; für die entstehenden Verbindungen sind die Formeln



$(C_6H_{12}O_6)_2Pb \cdot 2PbO$,
$(C_6H_9O_6)_2Pb_3 + 3H_2O$,
$C_6H_8O_6 \cdot Pb_2$

angegeben; nach PELIGOT's (195) Analysen scheint die Formel $(C_6H_9O_6)_2Pb_3 + 3H_2O$ (oder $C_{12}H_{24}O_{12}$, $3PbO$) die annehmbarste.

Der mit Bleiessig und Ammoniak erhaltene Niederschlag wird beim Stehen oder Erwärmen roth (200).

Kupferdextrosat.

In neutraler Dextroselösung ist Kupferhydroxyd nicht löslich, wohl aber sobald Alkali gegenwärtig ist. 1 Mol. Dextrose löst dann 3—7 Mol. $Cu(OH)_2$ (201). Versetzt man folglich Dextroselösung mit Kupfervitriol und darauf mit Natron, so wird zuerst ein Niederschlag bewirkt, und es löst sich dieser dann im Ueberschuss von Alkali auf; ähnliche Niederschläge entstehen mit essigsaurem Kupferoxyd und Kalilauge (202).

In diese Niederschläge geht unter gewissen Umständen alle Dextrose ein (203).

Je nach den Beobachtern und den Bedingungen sind in den Niederschlägen auf $C_6H_{12}O_6$ 3, 4, 5 CuO nebst Wasser und auch nach MÜLLER und HAGEN etwas Alkali vorhanden (201).

B. Verbindungen mit Säuren.

Dextrose-Schwefelsäuren.

Tetra-Dextrose-Schwefelsäure (195). Diese sehr unbeständige Verbindung ist nach PELIGOT in der kalt bereiteten nicht gefärbten Lösung von Dextrose in conc. Schwefelsäure enthalten. Die Salze mit Ausnahme eines basischen Bleisalzes, etwa der Formel $C_{24}H_{42}O_{24}Pb_3$, SO_4Pb entsprechend, sind in Wasser löslich.

Dextrose-Trischwefelsäure, $C_6H_9O_6(SO_2OH)_3$, und Dextrose-Tetra-Schwefelsäure, $C_6H_8O_6(SO_2OH)_4$, sind von CLAËSSON (204) durch Behandeln von Dextrose mit Chlorsulfonsäure erhalten, zuerst scheidet sich das Chlorid der Tetra-Schwefelsäure, $C_6H_7O(SO_4H)_4Cl$, in optisch activen Krystallen aus, dies liefert die freie unbeständige Tetra-Säure, und aus dieser bildet sich beim Stehen die Tri-Säure, welche wie die vorige optisch activ ist.

Beide Säuren liefern leicht zersetzliche Salze.

Das Bariumsalz der Dextrose-Trischwefelsäure ist nach $C_6H_9O_3$ $(SO_4ba)_3 + H_2O$ zusammengesetzt.

Dieselben Stoffe entstehen bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dextrin, Stärke, Cellulose, Milchzucker (s. u.).

Dextrose-Nitrat (Nitro-Dextrose) (205). Explodirende, amorphe, zuweilen allmählich krystallinisch werdende Masse, welche sich aus einer Lösung von Dextrose in mit Schwefelsäure gemengter Salpetersäure durch Lösen in Alkohol und Aether und Fällen mit Wasser gewinnen lässt.

Dextrose-Phosphorsäure, $C_6H_{11}O_5 \cdot H_2PO_4$ (206), entsteht aus Phosphoroxychlorür und Helicin und liefert krystallinische Salze.

Durch Einwirkung von organischen Säuren, ihren Anhydriden oder Chloriden sind eine Menge verschiedener Derivate hergestellt, welche ursprünglich von BERTHELOT und von SCHÜTZENBERGER und in neuerer Zeit von HERZFELD, LIEBERMANN, FRANCHIMONT u. A. studirt worden sind.

BERTHELOT (207) erhitzte Dextrose mit den organischen Säuren längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr.

SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (208) wendeten besonders Acetanhydrid an, um Acetylderivate zu erhalten, LIEBERMANN (209) sowie HERZFELD (210) setzen hierbei ent-

wässertes, essigsaures Natrium zu, um die Reaction zu erleichtern, wobei meist die höchst acetylirten Produkte entstehen [s. auch FRANCHIMONT (198)].

Dextrose-Diacetat, $C_6H_{10}O_4(C_2H_3O_2)_2$, und

Dextrose-Triacetat, $C_6H_9O_3(C_2H_3O_2)_3$, sind amorphe, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Massen, welche mit Magnesia oder mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt in Dextrose und Essigsäure zerfallen.

Dextrose-Penta- oder Hexacetat ist nach BERTHELOT ein in Wasser nicht unbegränzt löslicher Syrup.

Diglycose-Octacetat, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$, erhielten FRANCHIMONT sowie HERZFELD (210) aus Dextrose mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natrium. Hierbei scheint die Dextrose in ein Kohlenhydrat mit C_{12} übergegangen zu sein. Es ist eine nach FRANCHIMONT bei 100°, nach HERZFELD bei 134° schmelzende, in Warzen krystallisirende Masse. Nach SCHÜTZENBERGER und NAUDIN ist es amorph, nach DEMOLE (211) schmilzt es bei 39—40° und ist $(\alpha)_D = 54 \cdot 62$.

Ester- oder Estersäurenartige Verbindungen mit Buttersäure, Stearinsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoesäure hat BERTHELOT (212) auf oben beschriebene Weise hergestellt. Es sind je nach den angewandten Materialien neutrale oder saure, Salze bildende Syrupe oder Oele, hinsichtlich deren Beschreibung auf (5) verwiesen werden muss.

Dextrose-Monochlorhydrin-Tetracetat oder Aceto-chlor-hydrose, $C_6H_7O \cdot Cl(C_2H_3O_2)_4$, entsteht nach COLLEY (213) aus Dextrose beim Erhitzen mit 5 Mol. Acetylchlorür. Sehr schwer zum Krystallisiren zu bringende Masse, welche noch reducirend wirkt, optisch activ ist, $(\alpha)_D = 147°$, und mit Wasser Dextrose regenerirt (nach eigenen Erfahrungen jedenfalls sehr schwer rein zu gewinnen, TOLLENS), Acetochlorhydrose ist als Mittel zur Synthese des Rohrzuckers und einiger Glycoside versucht resp. benutzt worden (44a).

Aus Acetochlorhydrose mit Phosphorchlorid entsteht das (20% Cl haltende) Dextrose-Dichlorhydrin-Triacetat oder Tri-Aceto-dichlor-Dextrose, welches leichter krystallisiren soll. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Dextrose-Tetracetat-Mononitrat (Acetonitrose) (214), $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_4NO_3$, rhombische, in Wasser unlösliche Prismen, Schmp. 145°, $(\alpha)j = 159°$.

C. Aetherartige Verbindungen.

Von neutralen eigentlichen Aethern der Dextrose möge Folgendes angeführt werden: Diäthyl-Dextrose (wohl ein Anhydrid, dessen Zugehörigkeit zur Dextrose nicht erwiesen),



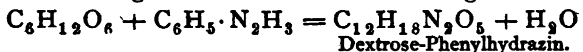
$$C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_{10}O_6(C_2H_5)_2 - H_2O,$$

entsteht nach Berthelot (207) durch Erhitzen von Rohrzucker, Aethylbromür und Kali. In Wasser schwer lösliches Oel.

Als Ester sind ferner einige als künstliche Glycoside aufgeführte Körper zu betrachten. Aus Aceto-chlorhydrose mit Phenol-Kalium hat Michael (215) das Phenol-Glycosid, mit Salicylaldehyd-Kalium das Helicin (216), mit Methylhydrochinon-Kalium das Methylarbutin (217) dargestellt, ferner mit Saligenin-Natrium ein Glycosid des Saliretins (218) (s. Handwörterb., Bd. IV, pag. 434).

D. Verbindungen mit Hydrazinderivaten.

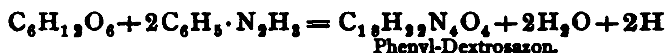
Dextrose verbindet sich nach E. Fischer (219) mit Phenylhydrazin, indem beim Zusammenkommen concentrirter Lösungen beider Körper in der Kälte unter Wasseraustritt gleiche Moleküle sich vereinigen:



$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_5 \cdot N_2H_3 = \underset{\text{Dextrose-Phenylhydrazin.}}{C_{12}H_{18}N_2O_5} + H_2O$$

Kommen dagegen verdünnte Lösungen beider Körper in Wasserbadhitze zusammen, so vereinigt sich 1 Mol. Dextrose (oder auch anderer Glycosen) mit 2 Mol. Phenylhydrazin, indem Wasser, aber auch Wasser-

stoff abgegeben wird, und sich schwer lösliches Phenyl-Dextrosazon (oder Phenyl-Glycosazon nach FISCHER) abscheidet:



$$C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_5 \cdot N_2H_3 = C_{18}H_{22}N_4O_4 + 2H_2O + 2H$$

Phenyl-Dextrosazon.

Der Wasserstoff wird nicht frei, sondern bildet mit einem Theile des Phenylhydrazins Anilin und Ammoniak.

Dextrose-Phenylhydrazin, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, farblose, bei 144—145° schmelzende Nadeln (220), welche mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung in die folgende Verbindung übergehen.

Phenyl-Dextrosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Diese sehr wichtige Verbindung scheidet sich beim Erwärmen von 1 Thl. Dextrose, 2 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Thln. essigsaurem Natrium und 20 Thln. Wasser im Wasserbade allmählich ab, und wird durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt. Es sind bei 204—205° schmelzende, gelbe Nädelchen, welche in Wasser schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich sind, nicht von verdünnten oder schwachen Säuren, wohl aber von concentrirten Säuren zersetzt werden, wie alle Phenyl-Glycosazone FEHLING'sche Lösung reduciren, und welche (1155) schwach links drehen.

Der Schmelzpunkt, 204—205°, ist derselbe wie derjenige des Phenyl-Lävulosazons (s. u.).

Dextrose ist aus dieser Verbindung noch nicht zurückerhalten worden, wohl aber von FISCHER (221) mit Zinkstaub und Eisessig eine dem Glycosamin aus Chitin sehr ähnliche, linksdrehende Base, das

Isoglycosamin, $C_6H_{13}NO_5$, hergestellt, welches mit salpetriger Säure Lävulose liefert (1155).

Dem Phenyldextrosazon analog sind folgende Körper (1093):

o-Tolyl-Dextrosazon, $C_{20}H_{26}N_4O_4$, Schmelzpunkt 201°, und

p-Tolyl-Dextrosazon, $C_{20}H_{26}N_4O_4$, Schmelz-

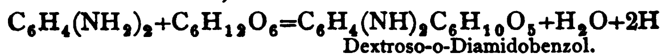
punkt 193—194°, welche aus salzsaurem resp. o- und p-Tolyl-Hydrazin, essigsaurem Natrium und Dextrose entstehen.

Phenyl-Dextrosazon-Carbonsäure, $C_{20}H_{22}N_4O_8$ (1094), entsteht beim Erwärmen von salzsaurer m-Hydrazinbenzoesäure, essigsaurem Natrium und Dextrose. Hellgelbe Nadeln von 206—208° Schmp.

E. Verbindungen mit aromatischen Aminen.

Dextrose verbindet sich mit verschiedenen aromatischen Aminen, besonders Ortho-Diaminen, unter Austritt von 2 Mol. H_2O.

Bei Gegenwart von Essigsäure verbindet sich vorzugsweise 1 Mol. Dextrose mit 1 Mol. Diamin, in neutraler Lösung dagegen treten 2 Mol. Dextrose nnd 1 Mol. Diamin in Action, z. B.:



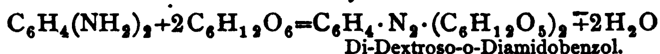
$$C_6H_4(NH_2)_2+C_6H_{12}O_6=C_6H_4(NH)_2C_6H_{10}O_5+H_2O+2H$$

Dextroso-o-Diamidobenzol.



$$C_6H_4(NH_2)_2+C_6H_{12}O_6=C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_{10}O_4+2H_2O+2H$$

Anhydro-Dextroso-o-Diamidobenzol.



$$C_6H_4(NH_2)_2+2C_6H_{12}O_6=C_6H_4\cdot N_2\cdot(C_6H_{12}O_5)_2\mp 2H_2O$$

Di-Dextroso-o-Diamidobenzol.

(Griess und Harrow schreiben Gluco-o-Diamidobenzol und Digluco-o-Diamidobenzol.)

Dextroso-o-Diamidobenzol, $C_6H_4\cdot(NH)_2\cdot C_6H_{10}O_5$ (222), und Anhydro-Dextroso-o-Diamidobenzol, $C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_{10}O_4+2H_2O$. Sie entstehen gleichzeitig beim Zusammenbringen von Dextrose mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem o-Diamidobenzol. Allmählich scheidet sich die Anhydroverbindung in Krusten ab, während die erstgenannte Verbindung nach dem Eindampfen auskrystallisirt.

Die Anhydroverbindung bildet schwer in kaltem Wasser lösliche Nadeln, welche Fehling'sche Lösung reduciren, die erstgenannte Verbindung besteht aus löslicheren, weissen Blättchen, welche Fehling'sche Lösung nicht reduciren, und sie bildet mit Mineralsäuren Salze.

Di-Dextroso-o-Diamidobenzol, $C_6H_4 \cdot N_2 \cdot (C_6H_{12}O_5)_2 + 2H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen wässriger Lösungen von 2 Mol. Dextrose und 1 Mol o-Diamidobenzol zum Syrup und Behandeln mit Alkohol in Krystallen aus, es ist in Wasser löslich, in absolutem Alkohol und Aether fast unlöslich. Es schmeckt bitter, ist linksdrehend, Eisenchlorid färbt es gelbroth, es reducirt FEHLING'sche Lösung.

Analog ist Dextroso-m-p-Diamidotoluol, $C_7H_6(NH)_2 \cdot C_6H_{10}O_5$ (222), und Di-Dextroso-m-p-Diamidotoluol, $C_7H_6 \cdot N_2(C_6H_{12}O_5)_2$ (223), sie sind den oben beschriebenen Körpern sehr ähnlich.

Letzteres bildet feine, glänzende, bei gegen 160° schmelzende Nadeln. Säuren entziehen Diamidotoluol (223).

Dextroso-γ-Diamidobenzoesäure (222), $C_6H_3 \cdot COOH \cdot (NH)_2C_6H_{10}O_5$. Schwer in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Blätter. Bildet ein salzsaures Salz, ferner ein Baryumsalz. Die sauren sowie die alkalischen Lösungen der Substanz drehen rechts. FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt.

F. Verbindungen mit Salzen.

Dextrose-Kochsalz $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl + H_2O$, entsteht beim Verdunsten von Kochsalz enthaltendem diabetischem Harn (224) oder von mit Kochsalz versetzten Dextroselösungen und ist leicht in guten grossen Krystallen zu erhalten (225).

CALLOUD hatte es entdeckt und zuerst für wasserfrei erklärt, dies ist nach PELIGOT, sowie ERDMANN und LEHMANN (226) nicht der Fall. Diese Verbindung dreht nach rechts, $\alpha j = 47 \cdot 14°$, zeigt Birotation, besitzt also die optischen Eigenschaften der darin befindlichen Dextrose.

Es mögen auch noch andere derartige Verbindungen existiren (227, 228), so $C_6H_{12}O_6$, NaCl und $C_6H_{12}O_6$, 2 NaCl.

Dextrose-Bromnatrium $(C_6H_{12}O_6)_2NaBr$, bildet weisse, blätterige Krystalle (229).

Ueber Verbindungen von Dextrose mit Natriumbisulfit s. WACHTEL (230), mit Borax (231).

G. Verbindung mit Cyanwasserstoff.

Mit Blausäure liefert Dextrose nach KILIANI (232) ein Cyanhydrin, und dieses mit Baryt ein Baryumsalz, aus welchem das Lacton der Dextrose-Carbonsäure [s. auch SCHÜTZENBERGER (232a) und MAQUENNE (1102)], einer Hexa-Hydroxy-Heptylsäure, $C_7H_8(OH)_6O_2$, als bei 145—148° schmelzende Krystalle, $C_7H_{12}O_7$, von $(\alpha)_D = -55{\cdot}3°$, gewonnen wurde. Dies liefert mit Jod und Phosphor normale Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$, und das Lacton, $C_7H_{12}O_2$.

Hierdurch ist bewiesen, dass die Formel der Dextrose nicht weniger als 6 normal gebundene Kohlenstoffatome enthalten kann, und dass Dextrose keine sogen. Ketonformel besitzt, indem dann die durch Kohlenstoffanlagerung entstehende Heptylsäure nicht normale Structur besitzen könnte. Man hat also die Wahl zwischen einer sogen. Aldehydformel und einer Aethylenoxyd-Sauerstoff enthaltenden (s. o.).

Isocyanäthyl wirkt bei 100° auf Dextrose (1102). Mit Hydroxylamin hat keine greifbare Verbindung hergestellt werden können (1096).

Analytische Bestimmung der Dextrose.

I. Qualitative Bestimmung.

Um auf Dextrose zu prüfen, wendet man zuerst die auf pag. 4 angegebenen allgemeinen Reactionen auf Glycosen an, welche die Dextrose insgesammt besitzt. Um specieller auf Dextrose zu prüfen, stellt man mit Phenylhydrazin das Phenyl-Glycosazon dar; wenn dies bei 204° schmilzt, sind mit Ausnahme der Lävulose die übrigen Glycosen ausgeschlossen, da deren Osazone andere Schmelzpunkte besitzen. Sehr gute Dienste leistet nach neuen Versuchen von GANS und TOLLENS (1103) die Herstellung von Zuckersäure, welche nach dem Verfahren von SOHST und TOLLENS (1103) mit Leichtigkeit als

Silbersalz zu indentificiren ist, da Zuckersäure, soweit bis jetzt bekannt, nur aus Dextrose oder Dextrose liefernden Kohlenhydraten herzustellen ist.

Am sichersten ist die Abscheidung der Dextrose in Substanz durch Krystallisiren und die Prüfung auf Rechtsdrehung sowie specifische Rotation [$(\alpha)_D = +52 \cdot 7°$] in 10proc. Lösung.

Wenn aber einmal bekannt ist, dass die an gewissen Stellen vorkommenden Glycosen nur Dextrose sind (dies wird im Harn meist angenommen, s. übrigens oben pag. 35), oder wenn es nur darauf ankommt, überhaupt eine Glycose zu entdecken, so sind die allgemeinen Reactionen der Glycosen am Platze, welche vielfach direkt als Traubenzucker-Reactionen bezeichnet werden, obgleich sie fast alle ebenso gut auch Lävulose, Galactose etc. anzeigen.

Glycose-Reactionen:

Nachdem in früheren Zeiten der Geschmack die Gegenwart von Zuckerarten angezeigt hatte, schloss man nachher aus dem Eintritt von Gährung auf die Gegenwart von »Trauben- und Fruchtzucker«, und auch jetzt noch ist angezeigt, der betreffenden Flüssigkeit etwas Hefe und einer durch Auskochen von Hefe mit Wasser und Filtriren gewonnenen Hefenährlösung zuzusetzen, um aus der eventuell sich zeigenden Gährung auf die Gegenwart einer Glycose zu schliessen.

Bequemer und expediter als die Gährungsprobe sind chemische Reactionen, von denen eine sehr grosse Zahl existirt; sie mögen folgendermaassen eingetheilt werden:

a) Gelbfärbung mit Natronlauge.

b) Auf Reduction beruhende Proben. FEHLING'sche Probe, Wismuthprobe, Quecksilberprobe etc.

c) Sonstige Reactionen, hier in erster Linie die Phenylhydrazin-Probe.

Einzelbeschreibung.

a) Gelbfärbung mit Natronlauge. Das Nichteintreten der Färbung beweist die Abwesenheit von Dextrose, das Eintreten kann durch Dextrose sowie alle Glycosen, ferner Milchzucker, Maltose bewirkt sein.

b) Reductionsmethoden.

Man wendet meist alkalische Lösungen oder Mischungen, welche Kupferoxyd, enthalten an:

Von BECQUEREL und TROMMER (233) entdeckt und studirt ist diese Methode bis zum heutigen Tage fast die wichtigste aller Zuckerreactionen und von vielen Chemikern auf die verschiedenste Weise modificirt.

Entweder benutzt man nur Kali- oder Natronlauge und Kupfervitriollösung, von welcher man einige Tropfen der zu prüfenden Lösung zusetzt und das Gemenge gelinde und langsam erwärmt, oder aber man benutzt eine gemengte Lösung von Kupfervitriol und Alkali, welcher man, um die Ausfällung von Kupferhydroxyd zu verhindern, eine organische Substanz, und zwar nach dem Beispiele von v. FEHLING (234) und BARRESWILL (235) Weinsäure, zugesetzt hat.

Bei Gegenwart von Dextrose (d. h. Glycose überhaupt) wird das aus dem Kupfervitriol gefällte Kupferhydroxyd in Lösung gehalten, falls passende Verhältnisse der Reagentien innegehalten sind. Die klare, blaue Flüssigkeit giebt dann beim Erwärmen, oder auch wohl bei längerem Stehen in der Kälte, eine zuerst gelbliche, dann gelbrothe, endlich schön rothe Abscheidung von Kupferoxydul, welches leichter im auffallenden als im durchfallenden Lichte zu sehen ist, und welches sich nach einiger Zeit roth zu Boden setzt und dort leicht entdeckt wird.

Zur Anstellung dieser sogen. »Zuckerreaction« benutzt man am bequemsten die sogleich zu beschreibende FEHLING'sche Lösung, welche man in 2 Theilen vorräthig hat (236): man mischt im Probirrohre 2—3 Cbcm.

blaue und 2—3 Cbcm. weisse Lösung mit 15—20 Cbcm. Wasser, kocht einmal auf, setzt 1—2 Cbcm. von der zu prüfenden, falls sie sauer ist, vorher neutralisirten Flüssigkeit hinzu und erwärmt eventuell vorsichtig und kurze Zeit auf der Flamme oder im Wasserbade auf 100°, worauf man absitzen lässt.

Die Reaction ist sehr empfindlich; nach WORM-MÜLLER und HAGEN (237) wird noch ein Gehalt von 0·00000833 Grm. Glycose in 1 Cbcm. (d. h. 8 Millionstel) angezeigt.

Obgleich diese Methode im Allgemeinen nichts zu wünschen lässt, sind doch noch andere Flüssigkeiten vorgeschlagen, welche theils keine organische Substanz, theils andere organische Stoffe als Weinsäure enthalten (z. B. Glycerin oder Mannit); in den ersteren hält der grössere Ueberschuss von Alkali des Kupferoxyd in Lösung. S. z. B. Vorschläge von ICERY, BECQUEREL, KRANTZ u. A. (238). SOLDAINI's Reagens (239) ist eine Lösung von 15 Grm. Kupfercarbonat und 416 Grm. Kaliumbicarbonat in 1400 Cbcm. Wasser; es wird von Dextrose, Lävulose, Milchzucker, Gerbsäure, Ameisensäure, aber nicht von Rohrzucker und Dextrin reducirt.

Ferner haben PAVY (249) u. A. die Lösung des Kupferhydroxydes durch Zusatz von Ammonsalz (Salmiak) bewirkt.

Von normalem Harn wird, obgleich er nach neueren Untersuchungen (247a) geringe Mengen einer Glycose enthält, doch aus FEHLING'scher Lösung kein Kupferoxydul ausgefällt, obgleich stets beim Aufkochen der Mischung von Harn und wenig FEHLING'scher Lösung die blaue Farbe in eine gelbe oder grünliche übergeht. Es beruht dies auf der Gegenwart von Substanzen wie Kreatinin, welche das Kupferoxydul in Lösung halten. Nach MALY sowie SEEGEN kann man die Kupferoxydulabscheidung schon etwas besser hervorrufen, wenn man den Harn mittelst Blutkohle entfärbt und dann mit FEHLING'scher Lösung prüft, und mit Sicherheit kann man

nach SEEGEN die Glycose finden, wenn man die abfiltrirte Kohle, welche zum Entfärben gedient hat, mit wenig Wasser auswäscht, und dies erste oder das zweite Waschwasser mit FEHLING'scher Lösung prüft. Die Kohle hat nämlich neben Farbstoff etc. die Glycose theilweise auf sich niedergeschlagen und giebt sie beim Auswaschen mit reinem Wasser allmählich wieder ab (248a).

Eine andere Methode, in normalem Harn Glycose nachzuweisen, beruht auf der Schwerlöslichkeit der Alkaliverbindungen der Glycosen in Alkohol, man versetzt also den mit viel Alkohol vermischten und filtrirten Harn mit alkoholischer Kalilauge und untersucht nach 24 Stunden den am Glase abgesetzten flüssigen Niederschlag (s. a. unten Zuckertitrirung) (211, 69) auf Reductionskraft.

Von säuerlichen Kupferlösungen möge die sogen. BARFOED'sche Lösung (241), d. h. eine Lösung von 1 Thl. neutralem Kupferacetat in 15 Thln. Wasser, welcher man auf 200 Cbcm., 5 Cbcm. 38proc. Essigsäure zugesetzt hat, genannt werden. Diese Lösung scheidet beim Erwärmen mit Dextrose etwas Kupferoxydul ab, während Milchzucker, Rohrzucker, Maltose, Dextrin bei kurzem Aufkochen keine Reaction geben sollen. — MÄRCKER benutzt dies Reagens zur Unterscheidung von Dextrose und Maltose (s. u.).

Zum Nachweis von Dextrose (d. h. Glycose) benutzt man ebenfalls recht häufig das von BÖTTGER (242) eingeführte Wismuthverfahren. Zu diesem Zwecke erwärmt man die betreffende Flüssigkeit mit Natronlauge und etwas eingestreutem basisch salpetersauren Wismuth oder mit Natronlauge und frisch gefälltem Wismuthoxyd, worauf sich bei Vorhandensein von Dextrose ein graues bis schwarzes Reductionsprodukt des Wismuthoxydes zeigt. Es soll die Wismuth-Probe geringe Mengen Harnzucker besser anzeigen als die FEHLING'sche, weil bei letzterer das entstandene Kupferoxydul z. Th.

durch das Kreatinin etc. des Harnes in Lösung gehalten werden kann.

NYLANDER'sches Reagens. Nach dem Vorgange von ALMEN wendet NYLANDER (243) eine alkalische Wismuthlösung an:

2 Grm. Bismuth subnitr., 4 Grm. Seignettesalz, 100 Grm. 8 proc. Natronlauge. 1 Thl. dieser Lösung mit 10 Thln. Harn gemischt, zeigt 0·05$\frac{0}{0}$ Zucker durch Dunkelfärbung an.

BRÜCKE (244, 1117) wendet eine Lösung von gefälltem Wismuthnitrat in Jodkalium und Salzsäure an, welche er der Glycose haltenden Lösung zusetzt; von einem etwa entstandenen Niederschlag (Schwefelmetall u. s. w.) wird abfiltrirt, dann Alkali zugesetzt und gekocht.

Zum Nachweis von Glycosen kann man ferner die von KNAPP (245), von SACHSSE (246), PILLITZ (1107) u. A. hergestellten alkalischen Quecksilberlösungen anwenden, welche beim Erwärmen graue aber auch grüngelbe Niederschläge geben.

LÖWENTHAL (247) benutzt ein klares Gemisch von weinsaurem und kohlensaurem Natron mit Eisenchlorid, welches beim Kochen mit Glycosen dunkel wird und Niederschläge giebt.

Auch Silbernitrat mit Aetzkali und soviel Ammoniak, dass sich das Silberoxyd eben wieder löst (ammon-alkalische Silberlösung von TOLLENS) ist hierzu brauchbar, indem sich bei Gegenwart von Dextrose ein Silberspiegel bildet (248). Goldchlorid und Alkali färben in sehr verdünnter Lösung violett.

Weiter kann man alkalisch gemachte Lösungen von Ferricyankalium, Indigo und Lakmus benutzen, von welchen die erstere sich grüngelb färbt, die zweite und dritte entfärbt werden (249).

Bei allen auf Reduction beruhenden Reactionen muss man stets bedenken, dass auch Stoffe, welche den Glycosen sehr fern stehen, wie Harnsäure, Phenylhydrazin etc.

Reduction bewirken und Täuschung veranlassen können (200).

RUBNER (200) hat das schon von SCHMIDT (200) benutzte Verhalten gegen Bleioxydhydrat oder Bleiessig mit Ammoniak zum Nachweis von Dextrose und Milchzucker im Harn empfohlen.

Man erhitzt hiernach die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Bleiessig oder auch Bleizucker und so viel Tropfen Ammoniak, dass eben eine Spur Niederschlag sich bildet. Ist Dextrose vorhanden, so färben sich Lösung und Niederschlag gelb, roth, braun, Milchzucker giebt die Reaction schwieriger oder etwas anders. CAMPANI (250) hat vor längerer Zeit Bleiessig mit einer Spur essigsaurem Kupfer zum Nachweis von Glycosen empfohlen.

Pikrinsäure ferner wird beim Erwärmen in alkalischer Lösung durch Glycosen zu Pikraminsäure reducirt, also tritt bei Gegenwart von Dextrose blutrothe Färbung auf (251).

Von sonstigen Reactionen, welche zur Entdeckung von Dextrose (Glycosen) dienen, mögen folgende hier mitgetheilt werden.

a) Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Man verfährt wie oben angegeben, indem man womöglich die bezeichneten Verhältnisse, 1 Thl. Dextrose, 2 Thle. salzsaures Phenylhydrazin, 3 Thle. essigsaures Natron, 20 Thle. Wasser innehält und ½—¾ Stunden im Wasserbade erwärmt. Man sammelt den eventuell in der Hitze abgeschiedenen Niederschlag und prüft, ob sein Schmelzpunkt 204° ist (219, 220, 221). Sehr wichtige Reaction.

b) Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung (252). Man löst 1 Thl. krystallisirter Diazobenzolsulfosäure in 60 Thln. Wasser, setzt etwas Natron, die auf Glycose zu prüfende Substanz und ein Körnchen Natriumamalgam hinzu, worauf nach einigen Minuten Roth-

färbung eintritt. Diese Reaction tritt mit vielen Aldehyden und Ketonen ein.

c) Eine ganze Reihe von aromatischen Alkoholen, so Phenol, α-Naphtol, Thymol, Resorcin etc. giebt nach IHL (253) und MOLISCH (254) bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure mit Glycosen, Kohlenhydraten oder Substanzen, welche durch Hydrolyse Kohlenhydrate abspalten, also auch mit Cellulose, Gummi, Glycosiden etc. röthliche oder blaue Reactionen.

MOLISCH lässt ½—1 Thl. der auf Zucker zu prüfenden Flüssigkeiten mit 2 Tropfen einer 15—20proc. alkoholischen α-Naphtollösung und 1—2 Vol. conc. Schwefelsäure versetzen. Die momentan auftretende Färbung ist violett, Wasser fällt einen blauvioletten Niederschlag.

Nimmt man Thymol statt Naphtol, so ist die Färbung schön roth.

Nach IHL (255) kann man auch conc. Salzsäure nehmen, muss dann aber erwärmen, falls man mit Dextrose zu thun hat.

MOLISCH hat diese Reactionen ebenfalls zum Nachweis von »Zucker« in normalem oder pathologischem Harn empfohlen; hiergegen erklärt sich SEEGEN (254a), welcher angiebt, dass die Reaction auch durch andere Stoffe, z. B. Eiweiss hervorgebracht wurde, ein Einwand, welchen MOLISCH bekämpft (254b).

II. Quantitative Bestimmung der Dextrose.

Falls erwiesen ist, dass von Glycosen nur Dextrose vorhanden ist, kann man ihre Menge durch Bestimmung des specifischen Gewichts der Lösung, durch Bestimmung der Circular-Polarisation der Lösung, durch Bestimmung mit alkalischer Kupfer- oder Quecksilberlösung und endlich durch die Gährmethode ermitteln. Falls andere Glycosen vorhanden sind, werden sie durch diese Methoden ebenfalls angezeigt und als Dextrose mitbestimmt. Nur die Circular-Polarisation

wirkt auf jede Glycose verschieden, diese Methode versagt somit bei Gemengen von Glycosen; sind jedoch nur zwei Glycosen vorhanden, deren Natur man kennt, so kann man durch Ausführung von Polarisations- und einer anderen Bestimmung durch Combination der Zahlen die Menge der vorhandenen beiden Glycosen ermitteln, indem die Nichtpolarisationsmethode die Summe der Glycosen ergiebt. Ferner kann man das etwas verschiedene Verhalten der Glycosen gegenüber besonders den Quecksilbermethoden zu diesen Zwecken benutzen.

Von der grossen Litteratur über Zuckerbestimmungsmethoden kann hier nur wenig gebracht werden, und zwar nur das, was dem Verfasser als das wichtigste erscheint.

a) Specifische Gewichtsmethode s. o. SALOMON's Tabelle.

b) Polarisationsmethode.

Zum Zweck der Polarisation, löst man die feste Dextrose in Wasser und lässt sie (um Birotation zu beseitigen) 24 Stunden stehen oder kocht sie auf, füllt zu einem bestimmten Volum auf, filtrirt und polarisirt im LAURENT'schen oder WILD'schen Apparat mit Natriumlicht.

Nach den oben erläuterten Principien und Formeln entspricht

$$1^\circ \text{ Drehung} = \frac{1{\cdot}8961}{l} \text{ Grm.}$$

Dextrose in 100 Cbcm., und bei der gewöhnlich angewandten Länge des Beobachtungsrohres, 2 Dcm., ist 1° Drehung = 0·948 Grm. Dextrose in 100 Cbcm. (Die Rechnung ist, da $(\alpha)_D$ in 10proc. Lösung = 52·74, folgende:

$$52{\cdot}74 = \frac{1^\circ \times 100}{2 \times x}; \quad x = \frac{1 \times 100}{52{\cdot}74 \times 2} = 0{\cdot}948 \text{ Grm.})$$

Auf die mit der Concentration wechselnde specifische Drehung ist hier keine Rücksicht genommen.

Benutzt man einen SOLEIL-SCHEIBLER'schen Apparat oder einen SCHMIDT- und HAENSCH'schen Halbschattenapparat, so muss man, da die Skalentheile dieser Apparate

0·346 Mal weniger Drehung anzeigen als Winkelgrade, diese Zahlen mit 0·346 multipliciren, also ist 1° dieser Apparate $= \frac{0{\cdot}656}{l}$ Grm. $C_6H_{12}O_6$ oder für das 2 Dcm.-Rohr = 0·328 Grm. Dextroseanhydrid in 100 Cbcm. Flüssigkeit.

Zur Umrechnung auf Hydrat muss man diese Zahlen um $\frac{1}{10}$ ihres Betrages vermehren.

Liegen höhere Concentrationen der Lösungen vor, so muss man die Veränderlichkeit der specifischen Drehung berücksichtigen, und LANDOLT (255) giebt eine grosse, die betreffenden Rechnungen ersparende Tabelle.

Handelt es sich um Dextrosebestimmungen im Harn, so muss man bedenken, dass nicht immer ausschliesslich Dextrose vorhanden zu sein scheint, und dass es im allgemeinen sicherer sein wird, die Dextrose des Harns zugleich mit etwaigen anderen Glycosen mittelst FEHLING'-scher Lösung (256) zu bestimmen. So hat schon VENTZKE (256) einmal gefunden, dass entschieden gährungsfähiger zuckerhaltender Harn keine Drehung gezeigt hat. In der That sind im Harn zuweilen linksdrehende Stoffe (s. Glycuronsäure-Derivate) gefunden. SEEGEN (256a) hat einmal mit Sicherheit im Harn einer diabetischen Patientin Lävulose constatirt, ferner hat WORM-MÜLLER (257a) im Mittel durch Polarisation 0·35 § Glycose weniger als durch Titriren gefunden. S. a. (292, 1107, 1136).

HOPPE-SEYLER hat Apparate nach SOLEIL'schem Princip construiren lassen, welche an ihrer Theilung direkt Procente Dextrose (Grm. Dextrose in 100 Cbcm.) ablesen lassen, falls der Harn in 100 Millim. langer Schicht eingelegt wird (258a).

c) Oxydationsmethoden.

α) Kupfermethoden.

TROMMER, dann BARRESWILL und FEHLING haben diese sehr viel angewandte Methode ausgearbeitet, und die von FEHLING angegebene Flüssigkeit ist, wenn auch vielfach

in ihren Einzelbestandtheilen qualitativ und quantitativ modificirt, doch der Hauptsache nach noch heute unter dem Namen »FEHLING'sche Lösung« in allgemeinem Gebrauch.

FEHLING wandte 40 Grm. Kupfervitriol, 160 Grm. neutrales weinsaures Kali und 600—700 Cbcm. Natronlauge von 1·12 spec. Gew. an, wozu er soviel Wasser setzte, dass es 1154·4 Cbcm. wurden.

Diese unbequemen Verhältnisse sind von BÖDECKER (257) auf 1 Liter umgerechnet mit 34·65 Grm. Kupfervitriol, 173 Grm. Seignettesalz und 480 Cbcm. Natronlauge von 1·14 spec. Gew. Von den verschiedensten Seiten sind weiter eine Menge Vorschriften gegeben, von welchen RODEWALD und TOLLENS (258), sowie v. LIPPMANN (259) Zusammenstellungen gegeben haben, welche noch vermehrt werden könnten.

Ein grosser Nachtheil dieser sämmtlichen in Deutschland als »FEHLING'sche Lösung«, in Frankreich als »Liqueur de BARRESWILL« bezeichneten Flüssigkeiten ist die leichte Zersetzlichkeit derselben, sie geben ganz andere Resultate, wenn sie einige Tage oder gar Wochen gestanden haben, als wenn sie frisch bereitet sind, s. z. B. (260) und dies auch bei sorgsamster Aufbewahrung im Dunkeln und in der Kälte, so dass früher die erste Regel war, »frisch bereitete« Lösung anzuwenden. Dies ist durch die von STÄDELER und KRAUSE, GRÄGER, CLAUS, MÄRCKER (261), RODEWALD und TOLLENS, SOXHLET u. A. benutzte Art der Bewahrung der FEHLING'schen Lösung in 2 getrennten Theilen (236), welche erst unmittelbar vor dem Gebrauch gemischt werden, vermieden.

Solche heute allein anzuwendende Lösungen stelle man nach folgenden Vorschriften, welche sich auf 1 Liter gemengte »FEHLING'sche Lösung« beziehen, dar:

Kupferlösung	Alkalische Tartratlösung	
	nach RODEWALD und TOLLENS	
34·639 g. zu 500 cc.,	173 g. Seignettesalz 60 g. Natriumhydroxyd	zu 500 cc.,

Kupferlösung	Alkalische Tartratlösung
	nach SOXHLET
34·639 g. Kupfervitriol zu 500 cc.,	173 g. Seignettesalz, 400 cc. Wasser, 100 cc. Natronlauge, worin 51·6 NaOH,
	nach ALLIHN
34·600 g. Kupfervitriol zu 500 cc.,	173 g. Seignettesalz, 125 g. Kaliumhydroxyd } zu 500 cc.

Sie sind jedoch, weil nicht gleich zusammengesetzt, auch nicht ganz gleichwerthig, und man muss, wenn man eine der unten näher angegebenen Tabellen benutzen und ganz genaue Resultate erhalten will, die von dem betreffenden Autor benutzte FEHLING'sche Lösung anwenden.

FEHLING hatte gefunden, dass gerade 5 Milligrm. Dextrose im Stande sind, sämmtliches in 1 Cbcm. »FEHLING'sche Lösung« enthaltenes Kupfer als Kupferoxydul auszufällen, sodass die über dem rothen Niederschlage stehende Lösung nicht mehr bläulich ist (eher etwas gelblich) und kein Kupfer mehr enthält. Verschiedenen Chemikern war jedoch aufgefallen, dass unter etwas veränderten Bedingungen des Kochens, der Verdünnung, des Zusatzes der Zuckerlösungen etc., zuweilen mehr, zuweilen weniger als 5 Milligrm. Dextrose durch 1 Cbcm. FEHLING'sche Lösung angezeigt werden, so dass z. B. beim analogen Bestimmen von Milchzucker (263) empfohlen war, die betreffende Lösung auf bekannte Mengen Milchzucker erst titrirend einzustellen, und so dass ferner die »gewichtsanalytische Zuckerbestimmung« (s. u.) aufkam.

Meistens wurde jedoch nach alter Annahme fortgearbeitet, bis SOXHLET (236) die Verhältnisse eindringlich beleuchtete und die Bedingungen, unter welchen man arbeiten muss, feststellte. Es kommt auf bestimmte Verdünnung, auf die Art des Kochens und die Art des Zusatzes der Dextroselösung zur FEHLING'schen Lösung von bestimmtem Gehalt an Wasser an, und, je nach der Art

des Arbeitens, sind 4·5 bis 6 Milligrm. Dextrose zur Zersetzung von 1 Cbcm. FEHLING'scher Lösung erforderlich.

Um stets dasselbe, also ein verlässliches Resultat zu erhalten, muss man genau nach SOXHLET's Vorschriften (welche übrigens mehr oder weniger von besonnenen Analytikern auch schon früher befolgt wurden) arbeiten.

Zuerst führt man eine Titrirung zur annähernden Ermittlung der Concentration der Dextroselösung aus, indem man 10 Cbcm. FEHLING'sche Lösung (5 Cbcm. blaue Kupferlösung, 5 Cbcm. weisse akalische Lösung) in einer Porcellanschale mit 30 Cbcm. Wasser vermischt zum Kochen bringt und die Dextroselösung auf früher übliche Weise so lange einfliessen lässt, bis die blaue Farbe nach 2 Minuten langem Kochen verschwunden, und die über dem rothen Niederschlage sich absetzende Lösung möglichst farblos ist. Die verbrauchten Cbcm. Dextroselösung enthalten dann ca. $10 \times 5 = 50$ Milligrm. Dextrose.

Nun verdünnt man, wenn nöthig die Zuckerlösung, bis sie höchstens 1% Dextrose (am besten ½—1%) enthält, und führt die Bestimmung weiter, indem man nach SOXHLET in einer tiefen Schale oder einem ERLENMEYER'schen Kochkolben 100 Cbcm. FEHLING'scher Lösung (50 Cbcm. blaue, 50 Cbcm. weisse Flüssigkeit) und soviel Dextroselösung, wie nach dem Resultate der Voruntersuchungen erforderlich, also 50—100 Cbcm., erhitzt, 2 Minuten kochen lässt und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit auf Kupfergehalt prüft. Zu diesem Zwecke giesst man, falls die Farbe in Zweifel lässt, etwas der Flüssigkeit auf ein vorher angefeuchtetes Filter, so dass ein Theil der Flüssigkeit schnell durchläuft, entfernt das Filter sofort (um Auflösen von Kupferoxydul und Durchlaufen zu vermeiden) und versetzt das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Ferrocyankalium, welches deutlich Röthung hervorbringt, falls noch Kupfer vorhanden, also Dextrose nicht genügend war. Andererseits kann, wenn kein Kupfer nachzuweisen ist, Dextrose im Ueberschuss vorhanden sein.

Man wiederholt nun den Versuch, indem man je nach dem Resultat des ersten Versuches etwas mehr oder etwas weniger Dextroselösung anwendet, und wird jetzt der Wahrheit schon näher kommen, ein dritter oder vierter Versuch mit nur um 0·1 Cbcm. differirenden Mengen der Dextroselösungen wird die definitive Zahl für die erforderliche Menge der Zuckerlösung liefern.

Unter diesen Umständen (also unverdünnte FEHLING'sche Lösung gegen 1 proc. Dextroselösung und 2 Minuten langes Kochen) zeigt nach SOXHLET 1 Cbcm. FEHLING'scher Lösung 4·753 Milligrm. Dextrose, 100 Cbcm. also 0·4753 Grm. Dextrose an, welche in den verbrauchten Dextroselösungen enthalten sind (s. Tabelle, pag. 79).

Hat man nicht mit Dextrose zu thun, sondern mit Flüssigkeiten, in welchen Lävulose, Invertzucker, Galactose enthalten ist, so muss man nicht die eben genannte Zahl, sondern die für die genannten Glycosen ermittelten (s. d.) anwenden. Weiss man nicht, welche Glycose vorhanden ist, wie es bei Untersuchung von Pflanzenstoffen häufig vorkommt, so nimmt man irgend eine Durchschnittszahl, etwa diejenige des Invertzuckers oder auch die alte Zahl 5 Milligrm. Glycose = 1 Cbcm. FEHLING'sche Lösung.

Ich befolge im Allgemeinen die SOXHLET'sche Art des Arbeitens, nur nehme ich gewöhnlich geringere Mengen FEHLING'scher Lösung, nämlich 50 Cbcm. (25 Cbcm. blaue, 25 Cbcm. weisse Lösung) und führe die Operationen auf die Weise aus, dass ich zu diesen 50 Cbcm. aus der Bürette das erste Mal etwas der dextrosehaltigen Flüssigkeit zusetze, koche und mit erneuertem Zusetzen und Kochen fortfahre, bis die Flüssigkeit kaum mehr blau ist; dann filtrire und probire ich mit Ferrocyankalium, setze dann etwas mehr Dextroselösung zu derselben kochenden Flüssigkeit und probire wieder, bis genug Dextrose verbraucht ist, die Cbcm.-Zahl dieser ersten Titrirung lasse ich bei der zweiten Titrirung bis auf 0·3 Cbcm. von vornherein zulaufen und titrire wieder unter 2—3 maligem Ab-

filtriren und Probiren aus, und erlange so bei der dritten Titrirung meist das definitive Resultat.

Dies Probiren der Lösungen reducirender Zuckerarten mit successiv vermehrter Kupferflüssigkeit, bis man das richtige Verhältniss trifft, kann man auch so modificiren, wie es u. a. REISCHAUER und KRUIS (265) gethan haben, indem man 5 Cbcm. der kalten Zuckerlösung in einer Reihe von Probegläsern nebeneinander mit gradatim gesteigerten Mengen FEHLING'scher Lösung versetzt, dann sämmtliche Gläser gleichzeitig erwärmt und beobachtet, in welchem Glase die Abscheidung allen Kupfers ohne Ueberschuss an Dextrose (oder von anderem reducirendem Zucker) gerade vor sich gegangen ist.

Um eine bessere Klärung der Flüssigkeit und Abscheidung des Kupferoxyduls zu bewirken, ist empfohlen worden, gegen Ende der Titrirung einen oder einige Tropfen schwefelsaurer Thonerde (265a), Chlorzinklösung (266) oder Chlorcalciumlösung (267) der kochenden Flüssigkeit zuzusetzen.

Zur Prüfung auf Kupfer in den Filtraten von Kupferoxydul kann man sich anderer Reagentien bedienen, wie Schwefelammonium, Guajactinktur mit Zusätzen, doch, wie mir scheint, ohne besonderen Vortheil vor der obigen Methode. Um die Mühe der wiederholten Filtrationen zu vermeiden, hat BASWITZ (268) empfohlen, einen Tropfen der rothgetrübten Flüssigkeit auf eine Lage doppeltes Filtrirpapier zu bringen, dann das obere Papier mit dem Kupferoxydul zu entfernen, und die in das untere Papier gedrungene filtrirte Flüssigkeit mit einem Tropfen Blutlaugensalz zu betupfen, ein Verfahren, welches zwar sehr bequem, aber wenig empfindlich ist. WICKE (269) prüft einen Tropfen der überstehenden Lösung mit Chlorsilber am Eisendraht, ob die Löthrohrflamme durch Grünfärbung Kupfer anzeigt.

Wenn man mit reinen Dextroselösungen zu thun hat, ist die Beendigung der Reaction stets scharf sichtbar,

anders ist es zuweilen mit unreinen vegetabilischen oder animalischen Flüssigkeiten, indem sich in einzelnen Fällen das Kupferoxydul nicht absetzt, lehmartige Trübung veranlassend suspendirt bleibt, und klare Filtrate zum Reagiren nicht zu erhalten sind. In diesen Fällen hilft man sich, indem man die zu prüfenden Flüssigkeiten einer Vorreinigung durch Aufkochen, Ausfällen mit essigsaurem Blei oder auch wohl mit Alkohol, Auffüllen auf bestimmtes Volum, Filtriren, unterwirft und erst dann (nach Verjagung des zugesetzten Alkohols oder auch nach Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleisalzes mit schwefelsaurem Natron) die Titrirung ausführt.

Ist wie im Harn die Glycose (Dextrose) mit vielen anderen Stoffen vermengt, oder wie im normalen Harn nur in sehr geringer Menge vorhanden, so kann man sie durch Zusatz von 3—4 Vol. starkem Alkohol und etwas Kali als Dextrose-Kali ausfällen, welches sich der Gefässwand anhängt, durch Decantiren von anderem befreit und darauf mit FEHLING'scher Lösung geprüft wird. Oder man fällt erst mit essigsaurem Blei und Bleiessig andere Stoffe aus, welche abfiltrirt werden, und erhält auf Zusatz von Ammoniak zum Filtrat einen Bleiniederschlag, welcher die Dextrose enthält, und aus welchem letztere mit Schwefelwasserstoff isolirt werden kann (270, 69).

Gewichtsanalytische Bestimmung der Dextrose.

Wenn man einzelne Zuckerbestimmungen zu machen hat, ist das eben beschriebene Verfahren sehr empfehlenswerth, wenn man jedoch viele derartige Bestimmungen gleichzeitig auszuführen hat, kommt man mit dem sogen. gewichtsanalytischen Verfahren rascher zum Ziel. Das in seinen Anfängen von SCHEIBLER u. A. schon vor längerer Zeit empfohlene Verfahren ist von SOXHLET (236), MÄRCKER (261), RODEWALD und TOLLENS (236) und ALLIHN (262) in neuerer Zeit zur möglichsten Genauigkeit ausgebildet worden, es ist bei demselben zu bedenken, dass

Dextroselösungen mit überschüssiger FEHLING'scher Lösung erhitzt, nicht die dem oben angegebenen Verhältniss entsprechende Menge Kupferoxydul, sondern mehr, und zwar je nach dem vorhandenen Ueberschuss an FEHLING'scher Lösung verschiedene Mengen reduciren, dass aber bei gleichgehaltenen sonstigen Umständen diese Mengen Kupferoxydul stets gleich bleiben, so dass die ermittelten Mengen Kupferoxydul ein Maass für die vorhandene Dextrose sind. Da Kupferoxydul ein veränderlicher, nicht gut zur Wägung geeigneter Körper ist, so verwandelt man ihn vor der Wägung in Kupferoxyd oder besser Kupfer um und wägt dieses.

Experimentell sind von MÄRCKER sowie besonders von ALLIHN die dem erhaltenen Kupfer entsprechenden Dextrosemengen ermittelt, und Formeln sowie Tabellen zu praktischer Benutzung hierauf gegründet. Zur Ausführung dieser Methode muss man wieder genau die Einzelvorschriften der Autoren mit allen Nebenumständen verfolgen. ALLIHN wendet seine oben angegebene »FEHLING'sche Lösung« an.

Je 30 Cbcm. der blauen und der weissen Lösung (also 60 Cbcm. FEHLING'sche Lösung) und 30 Cbcm. Wasser werden in einem Becherglase aufgekocht und mit 25 Cbcm. der zu analysirenden Dextroselösung, deren Zusammensetzung nahe 1 proc. sein muss, noch einmal aufgekocht, dann wird mittelst eines von SOXHLET empfohlenen Asbestfilters (271) und der Saugpumpe das ausgefällte Kupferoxydul rasch abfiltrirt (s. Fig. 1), mit heissem Wasser, dann Alkohol und Aether möglichst schnell ausgewaschen.

Das Asbestrohr sammt dem Kupferoxydul wird dann (vorher getrocknet oder auch nicht), während man Wasserstoff durchleitet, auf kleiner Flamme erhitzt, so dass das Kupferoxydul zu Kupfer reducirt wird. Schliesslich lässt man das Asbestrohr mit dem Kupfer in einem Cylinder über Schwefelsäure erkalten und ermittelt die Gewichtszunahme.

Statt das Kupferoxydul zu Kupfer zu reduciren, hat man es früher wohl auch durch Glühen mit Salpetersäure in Oxyd umgewandelt, oder aber es durch volumetrische



Fig. 1.
Asbestfiltrir-Rohr auf doppelt tubulirter Flasche nebst KÖRTING'scher Wasserstrahl-Luftpumpe. (Um Springen des Glases durch die heisse Flüssigkeit zu vermeiden, nimmt man statt der Flasche besser einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen.)

Analyse bestimmt (272). Alle diese Verfahren sind durch obige Methode überholt.

Aus ALLIHN's Tabelle mögen folgende Zahlen mitgetheilt werden (273):

Gefunden Milligrm. Kupfer	Entsprechend Milligrm. Dextrose	Gefunden Milligrm. Kupfer	Entsprechend Milligrm. Dextrose.
10	6·1	250	129·2
25	13·5	275	142·8
50	25·9	300	156·5
75	38·3	325	170·3
100	50·9	350	184·3
125	63·7	375	198·6
150	76·5	400	212·9
175	89·5	425	227·5
200	102·6	450	242·2
225	115·9		

Es ergiebt sich hieraus, dass 1 Grm. Dextrose nach den obigen Bedingungen je 1·8—1·95 Grm. Kupfer in Gestalt von Kupferoxydul niederschlägt.

β) Quecksilbermethoden.

Statt Kupferoxyd, dessen Fällung durch Weinsäure verhindert wird, kann auch Quecksilberoxyd, dessen Fällung durch Alkali mittelst Cyan- oder Jodkalium verhindert wird, zur Bestimmung der Glycosen dienen, indem dasselbe zu Quecksilbermetall reducirt wird, und umsomehr Quecksilberoxyd zersetzt wird, je mehr Dextrose vorhanden ist. Zu gemessenen Mengen Quecksilberlösung ist also um so mehr Glycoselösung erforderlich, je verdünnter letztere ist.

Knapp (245) hat zuerst eine Lösung empfohlen, welche auf 1 Liter 10 Grm. Cyanquecksilber und 100 Cbcm. Natronlauge von 1·145 spec. Gew. enthält, und von welcher 40 Cbcm. 0·1 Grm. Dextrose anzeigen sollen. Sachsse (246) lässt zu

1 Liter Flüssigkeit 18 Grm. Quecksilberjodid,
25 „ Jodkalium,
50 „ Aetzkali

nehmen und giebt an, dass 40 Cbcm. = 0·1501 Grm. Dextrose entsprechen.

Knapp und Sachsse reagiren auf vollständige Ausfällung des Quecksilbers, ersterer mit Schwefelammonium, letzterer mit alkalischer Zinnchlorürlösung.

Wie bei der Kupfermethode, muss auch bei der Quecksilbermethode sorgfältigst auf genaue stets wiederkehrende Versuchsbedingungen geachtet werden, indem sonst recht unrichtige Resultate erlangt werden können. Wie bei jener sind auch hier von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht worden, welche ich hier übergehen muss (272), indem ich mich begnüge, darauf hinzuweisen, dass auch bei den Quecksilbermethoden die Zahlen für die verschiedenen Glycosen verchiedene sind, und indem ich die von Soxhlet (274) bei Prüfung der Methoden von Knapp und Sachsse gefundenen Zahlen für Dextrose in 1 proc. Lösung anführe (s. a. die am Ende der Kohlenhydrate folgende Uebersicht):

100 Cbcm. Knapp'sche Lösung = 0·201 Grm. Dextrose,
100 Cbcm. Sachsse'sche Lösung = 0·3305 Grm. Dextrose.

γ) Silbermethoden. Auch mit ammoniakalischer Silberlösung ist nach meinen Erfahrungen (184) je nach der Menge der vorhandenen Materialien das Verhältniss zwischen Dextrose und reducirtem Silber nicht gleichbleibend.

δ) Ferricyankalium-Methode mit Kali oder Baryt, eine von Gentele herrührende, von Stahlschmidt (275), Stammer (276), Sostmann (277) modificirte und verbesserte Methode.

Bei sämmtlichen, auf Reduction beruhenden Methoden ist nun weiter zu bedenken, dass die von Soxhlet u. A. angegebenen Zahlen für 1 Cbcm. Fehling'scher oder Sachsse'scher Lösung etc. nur dann zutreffen, wenn nicht nur andere Glycosen abwesend, sondern auch überhaupt keine anderen Kohlenhydrate gegenwärtig sind, denn auch Kohlenhydrate, welche für sich nicht reducirend auf die genannten Lösungen wirken, äussern dann Reductionskraft, d. h. vermehren die Menge des abgeschiedenen

Kupferoxydules. Dies ist z. B. der Fall bei Gemischen von Glycosen mit Rohrzucker und manchen für sich nicht reducirenden Dextrinen, und kommt besonders dann in Frage, wenn man »gewichtsanalytisch« das Kupferoxydul bestimmt, d. h. die Zucker haltende Flüssigkeit mit überschüssiger FEHLING'scher Lösung erwärmt; besonders bei Bestimmung eines Invertzuckergehaltes im Rohzucker ist dies zu beachten (s. das.).

ε) Gährungsmethode.

Man kann wie alle Glycosen auch Dextrose bestimmen, indem man bestimmte Mengen der betreffenden Flüssigkeiten abmisst, mit Hefe und Hefenährlösung versetzt, bei 20—30° C. einige Tage stehen lässt und darauf die Gährprodukte, Alkohol und Kohlensäure, ihrer Menge nach bestimmt.

Man führt die Operation entweder in oben geschlossenen Röhren oder Glocken über Quecksilber oder aber in Kölbchen mit Ableitungsrohr, woran sich ein Chlorcalciumrohr und darauf ein Kohlensäureabsorptionsapparat schliesst, aus, bei der erstgenannten Methode wendet man geringere Mengen, bei der zweitgenannten etwas grössere Mengen Material an.

In der Röhre über Quecksilber sammelt sich die entstandene Kohlensäure an und wird gemessen, zugleich muss man auf die in der Gährflüssigkeit bleibende Kohlensäure Rücksicht nehmen (s. u.). Aus dem Gährkölbchen entweicht die Kohlensäure durch das Chlorcalciumrohr, und Gewichtsverlust des Kölbchens oder Zunahme des Kohlensäureabsorptionsapparates soll die Menge der Kohlensäure anzeigen. In der Gährflüssigkeit bleibt der entstandene Alkohol, welcher abdestillirt und mit Hülfe von alkoholometrischen Tabellen (am besten den von HEHNER gegebenen) im Destillat bestimmt wird (278).

Hier ist zu bemerken, dass man selten die theoretische Menge an Alkohol oder Kohlensäure erlangt, indem

häufig die Gährung nicht regelmässig verläuft, und auch, wie besonders PASTEUR gefunden, bei gut geleiteter Gährung stets Nebenprodukte, wie Bernsteinsäure und Glycerin entstehen (s. Handwörterbuch, IV. Bd, pag. 215).

Nach meinen Erfahrungen (279) ist es besser, den Alkohol als die Kohlensäure zu bestimmen, indem man so leichter richtige Resultate erlangen wird als bei der Kohlensäurebestimmung, weil bei letzterer leicht nicht unbedeutende Mengen Kohlensäure in der Flüssigkeit absorbirt bleiben.

Nach PASTEUR entspricht 0·4665 Grm. CO_2 1 Grm. Dextrose, nach DRAGENDORFF (280) sind 100 Thle. CO_2 = 204·54 Thle. Dextrose.

51·11 Thle. Alkohol (factisch 45—50 Thle.) entsprechen 100 Thln. vorhanden gewesener Dextrose.

Ich bringe zu Gährversuchen 50—100 Cbcm. der zu prüfenden Zuckerlösung, 2—3 Cbcm. frischen, einmal ausgewaschenen Hefebrei, und, wenn die Zuckerlösung nicht ein Fruchtsaft oder dergl. ist, welches schon genügende Hefenahrung enthält, 40 Cbcm. einer Abkochung von 20 Grm. Hefebrei und 50 Cbcm. Wasser hinzu.

Jedenfalls liefert die Gährmethode meistens nur annähernde Resultate.

Bei Anwendung der Gährmethode ist zu bedenken, dass nicht nur alle Glycosen sich hierbei genau wie Dextrose verhalten, sondern dass auch verschiedene Di- oder Poly-Saccharide mit Hefe zu Glycosen zerfallen, welche dann ihrerseits gähren. So gähren z. B. Rohrzucker sowie Raffinose und Maltose wenig langsamer als Dextrose, und unter Umständen nimmt auch das Dextrin an der Gährung Theil.

Zur Bestimmung von Dextrose (oder vielmehr Glycose im Allgemeinen) neben Rohrzucker durch Gährung soll man nach GAYON (281) statt Hefe *Mucor circinelloïdes* anwenden, weil dieser Pilz nach GAYON nur Glycosen, dagegen nicht den Rohrzucker vergährt.

2. Lävulose.

Fruchtzucker, Linksfruchtzucker, Schleimzucker, Syrupzucker, Chylariose (SOUBEYRAN), Mannitose?.

Wie oben angegeben ist in dem Zucker der süssen Früchte, sowie mancher anderer Pflanzenorgane, wie der Stengel, der Blätter, der Wurzeln, Knollen, ferner im Honig und besonders in dem durch Erwärmen von Rohrzucker mit Säuren oder Fermenten entstehenden sogen. Invertzucker (s. d.) neben Dextrose stets eine andere Glycose vorhanden, welche beim Erstarren der eingedampften Pflanzensäfte, des Invertzuckers oder des Honigs flüssig bleibt und durch Abpressen als Syrup von der auskrystallisirten Dextrose getrennt werden kann, übrigens natürlich stets noch viel Dextrose oder andere Zuckerarten gelöst enthält. Es ist dies die isomere, wegen ihrer starken Linksdrehung jetzt Lävulose, früher Frucht- oder Schleimzucker genannte Glycose. Wie die Dextrose aus Stärke und anderen Kohlenhydraten unter Wasseraufnahme entsteht, so bildet sich Lävulose aus verschiedenen Kohlenhydraten höherer Ordnung bei Behandlung mit Säuren, Fermenten oder auch heissem Wasser.

Ausser dem Rohrzucker ist hier besonders das Inulin (282, 282a) zu nennen, welches beim Erwärmen mit Säure nur Lävulose zu liefern scheint.

Raffinose (283), neben Galactose und wahrscheinlich Dextrose.

Lävulan (284), ein von v. LIPPMANN beschriebenes Gummi aus Rübenzucker-Melasse. Da beim Behandeln mit Salpetersäure auch Schleimsäure entsteht, muss ebenfalls Galactose vorhanden sein (TOLLENS).

Triticin (285), Gummi aus der Queckenwurzel.

Scillin (286) und

Sinistrin (287), amorphe Kohlenhydrate aus der Meerzwiebel.

Lävulin (288) oder Synanthrose } aus Topinamburknollen.
Inuloïd (289). }

Lävulin aus Roggen (290).

Irisin aus *Iris pseud-acorus* (291).

Wie Dextrose, mag auch Lävulose häufig genug in dem Glycosen-Gemenge, welches bei der Hydrolyse anderer Kohlenhydrate oder von Glycosiden entsteht, enthalten sein.

In gewissen, besonders gallenhaltigen Urinen kommt nach COTTON (292) Lävulose vor, d. h. Linksdrehung, ob dies wirklich durch Lävulose oder aber durch andere linksdrehende Stoffe, z. B. Glycuronsäure, die von KÜLZ und v. MERING studirten Säuren u. s. w., verursacht ist, ist nicht untersucht (s. pag. 70).

Aus Mannit entsteht durch Oxydation mit Platinmohr, übermangansaurem Kalium sowie elektrolytischem Sauerstoff eine flüssige, linksdrehende Glycose, welche GORUP-BESANEZ Mannitose (292, 293) nannte.

Nach den Untersuchungen von DAFERT (294) und von E. FISCHER (295, 37) ist die Hauptsache Lävulose, neben dieser ist eine Verbindung vorhanden, welche mit Phenylhydrazin ein bei 188° schmelzendes Derivat, $C_{12}H_{22}N_2O_5$, liefert und welche einstweilen Isomannitose genannt werden möge. Auch HECHT und IWIG erhielten ein krystallisirendes Produkt (293a).

Mannitose oder Lävulose, d. h. linksdrehende oder auch inactive, reducirende Syrupe entstehen ferner bei gewissen Gährungen des Mannits (296) und weiter durch die Wirkung von *Bacterium aceti* und *Bact. xylinum* (296a) auf denselben.

BERTHELOT giebt übrigens an, dass die von ihm bei obigen Gährungen erhaltene Glycose Schleimsäure gebildet hat.

Aus Isoglycosamin, welches von Dextrose herstammte, haben FISCHER und TAFEL mit salpetriger Säure Lävulose erhalten (1155).

Zur Darstellung der Lävulose benutzt man Inulin oder Invertzucker.

a) Inulin wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure [BOUCHARDAT

sowie JUNGFLEISCH und LEFRANC (297)] erwärmt und nach dem Entfernen der Säure durch die geeigneten Basen und nach dem Behandeln mit Kohle bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft, oder Inulin wird mit Wasser in verschlossenen Flaschen 120 Stunden (298) oder aber nur 15 oder 24 Stunden (299) im Wasserbade erhitzt und die so resultirende gelbliche Lösung nach dem Entfärben mit Kohle eingedunstet.

Der auf diese Weise erhaltene Syrup muss dann krystallisirt werden, dies findet nach JUNGFLEISCH u. LEFRANC (297) statt, wenn man mit kaltem absolutem Alkohol unter mehrfachem Abgiessen digerirt; auf diese Weise werden das noch in dem Syrup befindliche Wasser, sowie sonstige Verunreinigungen und besonders die Condensationsprodukte, welche sich durch die Säure oder beim Abdampfen gebildet haben, entfernt, allmählich scheiden sich Nädelchen ab, und nach und nach erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei.

b) Aus Invertzucker stellt man nach DUBRUNFAUT Lävulose dar, indem man Kalklävulosat bildet, welches im Gegensatze zum Kalkdextrosat in der Kälte schwer in Wasser löslich ist.

DUBRUNFAUT (328) lässt eine Lösung von 10 Grm. Invertzucker (s. d.) in 100 Cbcm. Wasser in Eiswasser kühlen und 6 Grm. höchst fein gepulvertes Kalkhydrat einrühren, welches sich erst auflöst, worauf die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Man presst das ausgeschiedene Kalklävulosat ab, rührt es mit Wasser an, zersetzt mit Kohlensäure, Oxal- oder Schwefelsäure, filtrirt, entfärbt mit Kohle und dampft ein. GIRARD (301) giebt specielle Vorschriften, von denen wir hervorheben, dass er den Presskuchen von Kalklävulosat mehrfach mit Wasser wieder anrühren und pressen lässt, um die Dextrose besser zu entfernen, und dass er zur Concentrirung der Lävuloselösung aus letzterer das Wasser durch Ausfrieren entfernt. Aus dem erhaltenen Lävulosesyrup kann man dann nach JUNGFLEISCH und LEFRANC Krystalle erhalten (297).

Bei Darstellung der Lävulose und Trennung derselben von anderen Glycosen kann man ferner die Eigenschaft derselben, sich in der Wärme nicht unbedeutend in einem Gemenge von absolutem Alkohol und Aether zu lösen, benutzen, was bei anderen Glycosen weniger der Fall ist, doch ist die Trennung schwierig (302).

Reine Lävulose krystallisirt in kugelig angeordneten, bis 10 Millim. langen Nadeln der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, sie schmilzt bei 95° und verliert bei 100° all-

mählich Wasser, indem nicht krystallisirbare, leicht zerfliessliche Stoffe entstehen; noch Alkohol haltend, zerfliesst sie an der Luft, völlig von Alkohol befreit, ist sie wenig zerfliesslich (297).

In kaltem absolutem Alkohol ist sie fast unlöslich, beim Kochen mit absolutem Alkohol und Aether löst sie sich dagegen erheblich und fällt beim Erkalten nicht sofort heraus.

Bei 100° verliert sie Wasser unter Bildung von Condensationsprodukten, welche sehr viel stärker als Lävulose drehen s. a. (303).

Specifische Drehung der Lävulose.

Ueber die specifische Drehung der Lävulose ist viel gearbeitet worden. Für nicht krystallisirte Lävulose galt lange Zeit der von DUBRUNFAUT angegebene Werth $\alpha j = -106°$ bei 14° C., was annähernd $(\alpha)_D = -92{\cdot}9°$ entsprechen wird, aus DUBRUNFAUT's Angabe, dass Lävulose $\frac{4}{3}$ mal stärker dreht als das angewandte Inulin findet man durch Combination mit der von LESCOEUR und MORELLE für Inulin angegebenen specifischen Drehung von 36·44° für Lävulose $-81{\cdot}99°$ (304). KILIANI fand (282) $(\alpha)_D = -92$—93° bei $c = 1$—4%, KRUSEMAN, DRAGENDORFF, JODIN fanden andere Zahlen u. s. w. Nach den neuen Untersuchungen von HERZFELD, BÖRNSTEIN und WINTER (309, 310) ist $(\alpha)_D$ der krystallisirten Lävulose in 20 proc. Lösung bei 20° C. $= -71{\cdot}4°$. ROTONDI und ZECHINI (1104) endlich fanden wieder ca. 100°.

Aus der Drehung des Invertzuckers (305) berechnet man für Lävulose wieder andere Zahlen, so kommt man für 0° C. auf $(\alpha)_D = -108{\cdot}5°$, für 20° auf $(\alpha)_D = -95{\cdot}7°$, eine Zahl, welche sich den von DRAGENDORFF und von KILIANI gefundenen nähert.

Im Gegensatz zu den anderen Glycosen besitzt Lävulose eine mit der Temperatur stark veränderliche specifische Drehung. Mit steigender Temperatur nimmt die Drehung bedeutend ab, nach DUBRUNFAUT fällt sie von $\alpha j = -106°$ bei 14° C., auf $-53°$ bei 90° C. (306).

Mit Chlor und Silberoxyd erhielten HLASIWETZ und HABERMANN (307) Glycolsäure, ferner erhielt mit Brom und Silberoxyd, sowie mit Silberoxyd allein, KILIANI (308) dieselbe Säure, HERZFELD und BÖRNSTEIN (309) und WINTER (410) erhielten mit Brom und Bleioxyd und ebenso mit Quecksilberoxyd und Barytwasser aus Lävulose als Oxydationsprodukt Trioxybuttersäure, $C_4H_8O_4$, welche vielleicht identisch mit der aus Erythrit erhaltenen Erythroglucinsäure (siehe Handwörterbuch I, pag. 482) von LAMPARTER und von SELL ist. Dieselbe Säure erhielt HÖNIG (311).

Mit Salpetersäure glaubte V. ROSE aus Lävulose (d. h. Inulin, welches in Lävulose alsbald übergeht) Apfelsäure erhalten zu haben, neben Oxal- und Essigsäure. Nach DRAGENDORFF (311 a) entsteht viel Oxalsäure, wenig Zuckersäure, nach HORNEMANN (312 a) entsteht Traubensäure, nach KILIANI (282) Traubensäure, Glycolsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, dagegen weder Zuckersäure, noch Weinsäure, Apfelsäure, Essigsäure.

Mit nascirendem Wasserstoff geht Lävulose wie die Dextrose in Mannit über und zwar, wie besonders SCHEIBLER anführt, leichter als Dextrose (s. die betreffenden Citate bei Dextrose), und sogar ohne dass (wenigstens im Anfang) Wasserstoff entweicht.

Beim Erhitzen mit Säuren zersetzt sich die Lävulose analog der Dextrose, jedoch viel leichter als letztere, wie v. GROTE und TOLLENS (312), SIEBEN. (313), CONRAD und GUTHZEIT (314) fanden; die Letztgenannten untersuchten dies quantitativ.

Mit Alkalien wird Lävulose schnell, besonders beim Erwärmen, gebräunt und zersetzt, mit Kalk entsteht leicht Saccharin (313a), auch Ammoniak wirkt langsam zersetzend.

Lävulose gährt leicht mit Hefe unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure, doch etwas langsamer als Dextrose (300), so dass gegen Ende der Gährung von

Gemengen von Dextrose und Lävulose die letztere sich der Dextrose gegenüber in etwas grösserer Menge als am Anfang vorfindet und in nicht ganz vollständig vergohrenen Flüssigkeiten zuweilen fast allein noch vorhanden ist, was früher zur Annahme der sogen. auswählenden Gährung geführt hatte (315). (Nicht ganz ausgegohrener Wein dreht schwach nach links).

Lävulose verbindet sich mit Basen wie Dextrose, die Verbindungen sind wie diejenigen der Dextrose leicht, besonders in der Wärme, unter Gelbfärbung zersetzlich.

Natrium-Lävulosat, $C_6H_{11}O_6 \cdot Na$ (316), weisse zerfliessliche Masse.

Calcium-Lävulosat. Es existiren einige zum Unterschiede vom Calcium-Dextrosat schwer in kaltem Wasser lösliche Verbindungen, welche durch Vermischen von Kalkmilch mit reiner Lävuloselösung oder mit Invertzucker erhalten werden (317). DUBRUNFAUT's Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot 3CaO$ bildet Nädelchen, welche sich in 333 Thl. kaltem Wasser lösen, PELIGOT (318) und ferner HERZFELD und WINTER (310) erhielten Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2$, welche sich bei 15° in 137 Thl. Wasser lösen und nur an der Luft getrocknet noch 1 Mol. H_2O enthalten.

Mit Kali, Baryt und Bleioxyd existiren ähnliche Verbindungen (319), ferner ist Lävulose im Stande, besonders salpetersaures Wismuthnitrat in Lösung zu halten. Diese Lösung zersetzt sich jedoch in der Wärme unter Entzündung explosionsartig (310) und giebt mit Alkohol Lävulose-Wismuth, welches beim Erwärmen explosiv ist.

Phenylhydrazin bildet nach E. FISCHER (320) in essigsaurer Lösung bei 204° schmelzendes Phenyl-Lävulosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welches also denselben Schmelzpunkt wie Phenyl-Dextrosazon hat (s. Dextrose), und linksdrehend ist (1155).

Chlorsulfonsäure*(204) giebt mit Inulin eine unbeständige, noch mit optischer Drehung begabte Tetrasulfonsäure, welche sich von der Lävulose ableitet.

Acetylchlorid soll eine Acetochlorhydrose, wie sie mit Dextrose entsteht, liefern (321).

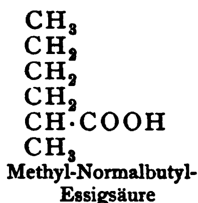
Verbindungen mit Kochsalz oder Chlorkalium

sind nicht erhalten worden, wohl aber eine solche mit Chlorblei (310).

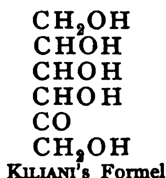
Mit Anilin bildet Lävulose beim Erwärmen Krystalle vom Glycose-Anilin, $C_{12}H_{17}NO_5$ (322).

Mit ziemlich concentrirter Cyanwasserstoffsäure bildet Lävulose das krystallisirte Cyanhydrin, $C_6H_{12}O_6 \cdot CN$, farblose, concentrisch gruppirte Nadeln von 110—115° Schmp. (323, 1155), dies giebt mit Salzsäure zersetzt die entsprechende Lävulosecarbonsäure und ihr bei 126—130° schmelzendes Lacton, $C_7H_{12}O_7$, welche durch gelindes Erwärmen mit Jodwasserstoff zu flüssigem Heptolacton, $C_7H_{12}O_2$, von 220° Siedep. und bei stärkerer Action zu einer Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$, von 209·6° Siedep. reducirt werden.

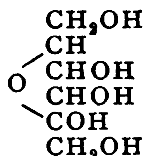
Letztere ist Methyl-Normalbutyl-Essigsäure. Hieraus folgt nach KILIANI, dass die Lävulose eine Ketonformel besitzt, man kann jedoch eben so gut eine den oben angeführten analoge darauf bauen.



Methyl-Normalbutyl-Essigsäure



KILIANI's Formel



Aethylenoxydformel

der Lävulose.

Analytische Bestimmung der Lävulose.

a) Qualitativ.

Die Reactionen der Lävulose sind fast völlig diejenigen der Dextrose, denn gegen alkalische Metalllösungen etc., gegen Phenylhydrazin und andere Reagentien verhält sie sich ebenso wie jene, als Unterscheidungsmittel kann man die Bildung der schwerlöslichen Kalkverbindung sowie die Linksdrehung des polarisirten Lichtes, besonders nachdem man die Lävulose durch absoluten Alkohol und Aether möglichst

von anderen Glycosen befreit hat, benutzen, ferner deutet die leichte Zersetzlichkeit einer linksdrehenden Glycose beim Erhitzen mit Salzsäure auf die Gegenwart von Lävulose. Die Farbenreactionen mit aromatischen Alkoholen, bes. Resorcin, treten mit Lävulose, sowie solchen Zuckerarten, welche Lävulose enthalten, leichter ein als mit anderen, so bei Gegenwart von Salzsäure in der Kälte [Seliwanoff (1105)]. Weiter wird man sich von der Nichtbildung von Schleimsäure und Zuckersäure beim Erwärmen mit Salpetersäure überzeugen (324).

b) Quantitativ.

Quantitativ bestimmt man Lävulose durch Polarisation ähnlich wie Dextrose und unter denselben Vorsichtsmassregeln. Bei Polarisation der Lävulose muss besonders auf Innehaltung bestimmter Temperaturen geachtet werden, weil die Temperatur grossen Einfluss auf die specifische Drehung der Lävulose hat (s. o.). Sehr schwierig ist die Bestimmung, wenn Gemenge von Lävulose mit anderen Glycosen wie Dextrose oder mit Rohrzucker vorliegen, man wird hier die Angaben von Herzfeld und Winter, sowie die Vorschriften Neubauer's und Dafert's (324), durch Combination des Verhaltens gegen Fehling'sche Lösung und des Drehungsvermögens auf die Zusammensetzung eines Gemenges von Glycosen zu schliessen, benutzen. Vielleicht wird man Scheibler's (325) Beobachtung, dass die Lävulose den durch Natriumamalgam entwickelten Wasserstoff fast quantitativ aufnimmt, zur Bestimmung benutzen können.

Aus Fehling'scher Lösung wird durch Lävulose etwas weniger Kupferoxydul reducirt als durch Dextrose. 100 Cbcm. Fehling'sche Lösung verlangen nach Soxhlet (326) zur Reduction 0·5144 Grm. Lävulose (statt 0·4753 Grm. Dextrose) in 1 proc. Lösung ohne weitere Verdünnung Die Zahlen Soxhlet's sind aus dem Verhalten des Invertzuckers (Dextrose und Lävulose) abgeleitet.

Lehmann (327) machte Angaben über das Verhalten

der reinen Lävulose und gab eine Tabelle zur gewichtsanalytischen Bestimmung.

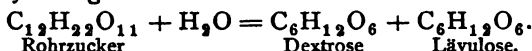
Lävulose zeigt ungefähr das Reductionsverhältniss der Galactose (326).

Wenn Lävulose mit Dextrose (oder einer anderen gegen Säuren weniger empfindlichen Glycose) vermischt ist, kann man ferner mit FEHLING'scher Lösung die Summe der Glycosen bestimmen, darauf nach SIEBEN's Vorschrift (313) mit Salzsäure die Lävulose zerstören und nach Neutralisation mit Natronlauge die übrig gebliebene Dextrose bestimmen, worauf die Differenz als Lävulose zu rechnen ist (s. auch Invertzucker).

Anhang zur Dextrose und Lävulose.

Invertzucker.

Wie oben angegeben, wird Rohrzucker beim Erwärmen oder bei längerer Berührung auch in der Kälte mit Säuren oder auch durch Einwirkung gewisser Fermente zersetzt, indem H_2O aufgenommen wird, und die in dem Rohrzucker enthaltenen Einzelgruppen von je 6 Atomen C hydrolytisch getrennt werden.



$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Da Rohrzucker rechtsdrehend ist, das so entstehende Gemenge aber Linksdrehung, also entgegengesetzte oder umgekehrte Drehung zeigt, so spricht man von Invertzucker und Invertiren des Rohrzuckers.

Das so entstehende sehr süsse Gemenge ist nach dem Eindampfen ein klarer, farbloser Syrup, welcher früher als einheitliche Natur besitzend betrachtet wurde. Nach kürzerer oder längerer Zeit wird der Syrup jedoch weisslich, dick und erstarrt zuletzt zu einer honigartigen Masse, indem Dextrose in Krystallen sich abscheidet.

DUBRUNFAUT (328) wies zuerst nach, dass ausser Dextrose in dem Syrup Lävulose vorhanden ist, und jetzt sind [mit Ausnahme MAUMENÉ's (328)] wohl alle Chemiker darin einig, dass aus dem Rohrzucker beim Invertiren

gleiche Moleküle Dextrose und Lävulose entstehen, und dies um so mehr, da die beobachteten Eigenschaften des Invertzuckers sich mit denen eines Gemenges gleicher Theile Dextrose und Lävulose decken, wie besonders v. LIPPMANN (329) nachgewiesen hat; nur die von HERZFELD gefundene, geringere specifische Drehung der Lävulose (— 71·4° gegen — 95°) stimmt nicht damit (310).

MAUMENÉ (311) glaubt, dass ausser Dextrose und Lävulose zuweilen noch andere, z. Thl. inactive Glycosen (Inactose?) vorhanden seien, wogegen sich z. B. v. LIPPMANN energisch erklärt.

Gemenge wie der Invertzucker, finden sich in süssen Beeren und Früchten (s. o.) (60) mancherlei Art, in Blüthen (65), Blättern (331, 332, 333) und, wie leicht erklärlich, in dem aus den Blüthen gesammelten Honig (313).

Es ist hierzu zu bemerken, dass nur in einigen Fällen nachgewiesen ist, dass diese Gemenge aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose bestehen und keine anderen Glycosen und Saccharosen enthalten. Im Gegentheil ist nachgewiesen, dass z. B. bei den Ampelopsisblättern (333) Lävulose der Dextrose gegenüber im Ueberschuss ist, und dass in anderen Fällen, z. B. im Honig, zuweilen noch etwas Rohrzucker vorhanden ist.

Reinen Invertzucker stellt man stets aus Rohrzucker her. Hierbei muss man im Auge halten, dass man die Säure einerseits energisch genug, um keinen Rohrzucker unzersetzt zu lassen, andererseits nicht zu energisch einwirken lassen muss, damit die entstandenen Glycosen sich nicht weiter zersetzen.

Hierzu sind viele Vorschriften gegeben.

a) Inversion zu analytischen Zwecken.

Die von CLERGET (334) ursprünglich gegebene Vorschrift, welche bis in die neueste Zeit (335) angewandt wird, lässt 100 Cbcm. Zuckerlösung mit 10 Cbcm. concentrirter reiner Salzsäure 15 Minuten auf 68—70° C. im Wasserbade erwärmen.

NICOL (336) lässt 1·25 Grm. Rohrzucker in 200 Cbcm. Wasser lösen, 10 Tropfen Salzsäure vom spec. Gew. 1·11 zugeben und ½ Stunde auf 100° erwärmen, worauf man mit kohlensaurem Natron

sättigen, zu 250 Cbcm. auffüllen und titriren kann; oder aber man kann 2 Grm. Zucker mit sehr verdünnter Schwefelsäure bestimmten Gehalts 3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 130° erwärmen u. s. w.

SOXHLET (337) sowie MEISSL (338) lassen zu analytischen Zwecken 9·5 Grm. Rohrzucker, 700 Grm. Wasser, 100 Cbcm. $\frac{1}{5}$ Normalsäure 30 Minuten im Wasserbade auf 100° erhitzen und dann mit titrirter Natronlauge neutralisirt auf 1000 Cbcm. auffüllen.

In neuerer Zeit ist von GUBBE (339) eine grosse Arbeit über die Inversion des Rohrzuckers ausgeführt, worin das Verhalten des Rohrzuckers zu Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure untersucht wurde. Sind die Zuckerlösungen und die Säure concentrirt, so findet leicht weitere Zersetzung statt, und nur mit Oxalsäure kann man eine 70proc. farblose Invertzuckerlösung erhalten, während mit Salz- oder Schwefelsäure man höchstens 10proc. Invertzuckerlösung farblos erhält.

b) Inversion grösserer Mengen Rohrzucker.

SOXHLET's Vorschrift des Erwärmens von Rohrzucker mit Alkohol und Salzsäure ist oben bei Dextrose erwähnt.

v. LIPPMANN (305) bewirkt die Inversion des Rohrzuckers mittelst Kohlensäure. Mit Kohlensäure gesättigte Zuckerlösungen wandeln sich sehr langsam in der Kälte, schneller bei gelindem Erwärmen und unter Druck, so in verschlossenen Flaschen bei 100° in $\frac{1}{2}$—1 Stunde, vollständig in Invertzucker um.

Ueber Darstellung von Invertzucker im grossen s. MAUMENÉ, CAIL und Co. (340), ferner FOLLENIUS (341). Ueber Anwendung des Invertzuckers statt Honig s. HERZFELD (342). Wenn man den erstarrten Invertzucker durch Abpressen von Syrup befreit und die erhaltenen Presskuchen durch mehrfaches Umkrystallisiren reinigt, erhält man Dextrose mit allen ihren Eigenschaften (s. o.).

Uebrigens mögen auch aus dem Syrup lose Doppelverbindungen von Lävulose und Dextrose zu gewinnen sein, denn nach BERTHELOT (313) erhält man bei Jahre oder Jahrzehnte langem Stehen von Invertzucker derartige Krystalle, welche beim Umkrystallisiren sich in ihre Bestandtheile trennen. Die auf ausgezuckerten Früchten befindliche weisse Masse mag z. Th. aus solchen Doppelverbindungen bestehen (TOLLENS).

Eigenschaften des Invertzuckersyrups.

Absoluter Alkohol löst in der Kälte wenig, Aether gar nicht. Kochender absoluter Alkohol und besonders Gemenge von Aether und Alkohol extrahiren vorzugsweise Lävulose.

Eine Tabelle des specifischen Gewichtes von Invertzuckerlösungen verschiedenen Gehaltes bei 0° haben CHANCEL (344) sowie neuerdings BURKHARDT (345) gegeben, die Zahlen des specifischen Gewichtes sind etwas höher als die correspondirenden Zahlen von Rohrzuckerlösungen gleicher Concentration, was mit der Contraction beim Invertiren von Rohrzucker zusammenhängen mag.

Invertzuckerlösungen drehen links und zwar nach v. LIPPMANN (305) bei einer Concentration von 17·21 Grm. in 100 Cbcm. bei

	0°	10°	20°	30°
$(\alpha)_D =$	$-27{\cdot}9°$	$-24{\cdot}5°$	$-21{\cdot}4°$	$-18{\cdot}0°$,

dies stimmt zu der für ein Gemenge gleicher Theile von Dextrose und Lävulose berechneten Drehung, wenn man $(\alpha)_D$ der Lävulose bei $20 = 95{\cdot}5°$ annimmt (s. o.). [Weitere Angaben s. (305).]

BURKHARDT (s. o.) giebt für $t = 0°$ die Formel

$$(\alpha)_D = -(27{\cdot}19 - 0{\cdot}004995p + 0{\cdot}002391p_2).$$

GUBBE giebt für 20° C. die Formel

$$(\alpha)_D = -(19{\cdot}657 + 0{\cdot}03611c),$$

worin c die in 100 Cbcm. Lösung enthaltenen Gramm Invertzucker bezeichnet.

Vielfach ist zu saccharimetrischen Zwecken die Grösse der Linksdrehung bestimmt, welche Rohrzuckerlösungen von ursprünglich 100° Rechtsdrehung im SCHEIBLER'schen oder SOLEIL-DUBOSQ'schen Quarzkeilapparat nach dem Invertiren zeigen.

CLERGET (334) gab die Regel, dass je 100° ursprüngliche Rechtsdrehung der nicht invertirten Lösung nach der Inversion einer Linksdrehung von $44 - \frac{t}{2}$ Grad entsprechen (worin t die an der Lösung beobachteten Temperaturgrade in ° C.). TUCHSCHMIDT (346) änderte den letzteren Werth in $44{\cdot}16 - 0{\cdot}506t$ um. In neuerer Zeit hat GUBBE (339) (wie früher schon BIOT u. a.) gefunden, dass nicht nur mit Concentration und Temperatur, sondern auch je nach der

angewandten Inversionsmethode, je nach der verwandten Säure, sowie je nachdem die Säure neutralisirt ist oder nicht, diese Grösse stets etwas wechselt, und in der That haben R. GREYDT (335) und F. WOLFF (347) ähnliches gefunden, nämlich + 100° = — 32—32·5° oder $(\alpha)_D$ = — 20·2°, wenn man 26·048 Grm. auf 100 Cbcm. anwendet, genau nach der CLERGET'schen Inversionsvorschrift verfährt und laut der Vorschrift die angewandte Salzsäure nicht entfernt.

Da die Drehung der Lävulose beim Erwärmen geringer wird, nimmt auch diejenige des Invertzuckers mit steigender Temperatur ab und wird bei 87—88° gleich Null (305).

Die Lösungen von Invertzucker in Alkohol drehen je nach der Stärke des Alkohols weniger oder gar nicht (348).

Kalk vermindert die Drehung, ebenso wirkt wenig Bleiessig (349), während grosse Mengen sie stark vermehren.

Wird Invertzucker, besonders bei höherer Temperatur (120—130°) abgedampft und ausgetrocknet, so nimmt er Rechtsdrehung an, beim Erwärmen mit Säuren wird er wieder linksdrehend. Es ist dies beim Untersuchen von Invertzucker haltendem Rohrzucker zu beachten (143).

Die Bestimmung kleiner Mengen Invertzucker geschieht meist mit FEHLING'scher Lösung. Nach SOXHLET (350) besitzt Invertzucker ein geringeres Reductionsvermögen als Dextrose (96:100), denn 100 Cbcm. unverdünnte FEHLING'sche Lösung werden von 0·4941 Grm. Invertzucker in 1 proc. Lösung reducirt (1 Cbcm. FEHLING'sche Lösung = 4·94 Milligrm. Invertzucker).

Wenn die Invertzuckerlösung nicht für sich, sondern mit Rohrzucker gemischt ist, wird mehr Kupferoxydul abgeschieden, und verschiedentlich sind diese Verhältnisse studirt und die Resultate in Tabellen niedergelegt worden s. bes. MEISSL (338), ZULKOWSKI, HERZFELD (352).

Auch das Verhalten gegen SACHSSE's und KNAPP's

alkalische Quecksilberlösung ist von SOXHLET (351) studirt worden, und ferner existiren Angaben und Formeln, welche erlauben, in Gemengen von Glycosen die einzelnen Bestandtheile durch Combination der durch Polarisation, durch FEHLING'sche, SACHSSE's, KNAPP's Lösung erhaltenen Resultate zu finden. Wir müssen auf die Originalarbeiten verweisen z. B. (352, 353).

In letzter Zeit ist vielfach über die Frage gearbeitet, ob, falls Rohzucker, Syrup u. s. w. mit FEHLING'scher Lösung Abscheidung von Kupferoxydul zeigen, dies wirklich von der Gegenwart von Invertzucker oder Glycose herrührt. In der That muss man sehr vorsichtig hierbei sein, da bei längerem Kochen mit FEHLING'scher Lösung auch reiner Rohrzucker etwas Cu_2O giebt, und da weiter auch den Glycosen fernerstehende Beimengungen die Ursache der Reduction sein können. Hier haben HERZFELD (353) und BODENBENDER (354) vorgeschlagen, vor dem Zusatz von FEHLING'scher oder einer ähnlichen Lösung die betreffende zu untersuchende Flüssigkeit mit Natron zu erwärmen, da der Invertzucker auf diese Weise zerstört und bei nachfolgendem Zusatz von FEHLING'scher Lösung nicht mehr angezeigt wird. Ist also eine Differenz in der Stärke der Reduction vorhanden, wenn einmal das betreffende Zuckerprodukt direkt und ein anderes Mal nach vorgängiger Erhitzung mit Natron titrirt wird, so ist Invertzucker oder Glycose vorhanden, s. a. BODENBENDER (355).

Noch besser als dies Verfahren ist jedoch nach BODENBENDER und SCHELLER (355) die Anwendung des SOLDAINI'schen Reagens (Kupfercarbonat in kohlensaurem Kalium gelöst; s. Dextrose), welches gar nicht von Rohrzucker reducirt wird. Von BIGGART und PATTERSON herrührende Vorschläge werden von HERZFELD u. A. energisch zurückgewiesen.

3. Galactose, $C_6H_{12}O_6$.

Lactose, Lactoglycose.

Wegen der naheliegenden Verwechselung mit Milch-

zucker, welcher zuweilen auch Lactose genannt wird, ist der von BERTHELOT eingeführte Name Galactose den anderen vorzuziehen.

Galactose entsteht, wie PASTEUR (356) zuerst genau nachwies, neben Dextrose aus Milchzucker beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, sie entsteht auf gleiche Weise durch Hydrolyse mancher anderer Kohlenhydrate [MUNTZ (1157)], so aus

α-Galactin (357), γ-Galactan (794), Paragalactan (793), Lactosin (358), Agar-Agar (359), Carragheen-Moos (360), Raffinose (283). Gummi arabicum liefert zuweilen Galactose, zuweilen Arabinose (361), vielleicht gleichzeitig beide. O'SULLIVAN'S (362) γ-Arabinose wird Galactose sein.

Ferner könnte eine aus Epheu oder Hedera-Glycosid (365 a) erhaltene Glycose ihrem Drehungsvermögen nach nicht ganz reine Galactose sein. Wie es scheint, liefern die beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure gebenden Stoffe Galactose (360, 1157).

Zur Darstellung kocht man Milchzucker einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure (363) oder mit Salzsäure (364), dampft nach Entfernung der Säuren ein und erhält im Laufe von Tagen, Wochen oder Monaten Krystalle, welche durch mehrfaches Pressen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Säulen und Nadeln, mikroskopische Sechsecke. Schmp. 168° (365). Galactose krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung beim Erkalten schneller als Dextrose.

Wie PASTEUR fand, dreht Galactose stärker rechts als Dextrose, nach MEISSL'S Untersuchungen, dessen Resultate mit denjenigen von PASTEUR, SOXHLET, RINDELL (378) sowie KENT und TOLLENS, v. LIPPMANN u. s. w. stimmen, ist $(\alpha)_D = 83{\cdot}883° + 0{\cdot}0785 P - 0{\cdot}209 t$. FUDAKOWSKI'S abweichende Zahlen müssen mit nicht reiner Galactose gewonnen sein.

Birotation ist vorhanden; gleich nach der Lösung beobachtete MEISSL $(\alpha)_D = 130$—140°, s. auch PASTEUR (379).

Mit Alkalien färbt sich Galactose gelb. Mit Kalkmilch soll sich Saccharin bilden (380).

Mit Phenylhydrazin entsteht in der Wärme Phenyl Galactosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, gelbe Nadeln, welche bei schnellem Erhitzen nach E. FISCHER bei 193° schmelzen (381) [170—171° SCHEIBLER (382), 184—186° TOLLENS (373)]. Zuerst entsteht Galactose-Phenylhydrazin, $C_6H_{12}O_5$-$N_2H \cdot C_6H_5$, welches bei 158° schmilzt.

Mit Natrium-Amalgam entsteht neben anderen Alkoholen Dulcit (366).

Beim Kochen mit ziemlich concentrirten Säuren ist Galactose ähnlich resistent wie Dextrose, bei längerem Erhitzen entsteht Lävulinsäure (367). Schwefelsäure (154) sowie Chlorschwefelsäure (204) bilden leicht zersetzliche gepaarte Schwefelsäuren.

Oxydationsmittel zersetzen die Galactose.

Mit Salpetersäure bildet sie 75—78 % Schleimsäure (doppelt so viel als aus Milchzucker auf gleiche Weise entsteht) (368).

Kupferoxydhydrat bildet Kohlensäure, Ameisensäure, Milchsäure und etwas Glycolsäure.

Brom und Silberoxyd bilden Galactonsäure, $C_6H_{10}O_6$ (wohl auch Lactonsäure genannt) (369).

Silberoxyd bildet u. a. Glycolsäure und Galactonsäure [KILIANI (369)].

Mit Hefe gährt Galactose nach KILIANI (370) und KOCH (371) nicht, nach v. LIPPMANN (372) dagegen mit Leichtigkeit, ebenso nach PASTEUR. Nach HERZFELD und HEYDUCK gährt sie nicht mit reiner Hefe; s. in LIPPMANN's Mittheilung (373).

Nach Versuchen von STONE und TOLLENS gährt Galactose mit gewöhnlicher Bierhefe zwar langsamer als Dextrose, aber doch annähernd vollständig, jedoch ist in dem entwickelten Gase etwas eines farblos brennbaren Gases, also Wasserstoff, vorhanden, so dass sich vielleicht Milchsäure- oder Buttersäuregährung in geringem Maasse eingestellt hat.

Verbindungen der Galactose.

Galactose (d. h. das von FUDAKOWSKI unter diesem Namen be-

schriebene Produkt) giebt mit Chlornatrium eine krystallinische Verbindung.

Kali und Alkohol, ammoniakalischer Bleiessig, sowie in Methylalkohol gelöster Baryt fällen die Galactose aus, im letztgenannten Falle entsteht ein amorpher Niederschlag $(C_6H_{11}O_6)_4Ba_2$, BaO (374).

Mit 6—8 Thln. Essigsäure-Anhydrid liefert 1 Thl. Galactose bei 24stündigem Erhitzen auf 160° Galactose-Pentacetat, $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$, eine bei 62° erweichende und bei 66—67° schmelzende Masse.

Mit Anilin bildet Galactose beim Erwärmen Galactose-Anilid (375).

Nach RISCHBIETH verbindet sich Galactose mit Hydroxylamin zu Isonitrosogalactose, $C_6H_{13}NO_6$; dies bildet bei 175—176° schmelzende, leicht in Wasser und verdünntem Alkohol lösliche Krystalle (1121).

Reactionen und Bestimmung der Galactose.

Die Galactose giebt die allgemeinen Reactionen der Glycosen. Charakteristisch ist die Krystallisation in mikroskopischen Sechsecken und die Schleimsäurebildung mit Salpetersäure; die Phenylhydrazinverbindung schmilzt bei 193°, und ist linksdrehend (1155).

FEHLING'sche Lösung wird etwas schwächer als von Dextrose (376) reducirt, 100 Cbcm. unverdünnte FEHLING'sche Lösung entsprechen nach SOXHLET 0·511 Grm. Galactose in 1proc. Lösung (1 Cbcm. = 0·00511 Grm.).

4. Sorbose, $C_6H_{12}O_6$.

Bisher Sorbin genannt, nach SCHEIBLER's Vorschlag besser Sorbose zu nennen.

Eine, wie PELOUZE (383) fand, aus Vogelbeersaft nach langem Stehen desselben, wobei sich verschiedene Gährungen einstellen, zuweilen zu gewinnende Glycose [BOUSSINGAULT (384) erhielt Sorbit], welche entweder in dem frischen Vogelbeersaft nicht vorhanden ist und sich erst während der Gährung, vielleicht aus Sorbit, bildet, oder aber durch Beimengungen, welche durch die langsame Gährung zerstört werden, an der Krystallisation gehindert wird. Aus Vogelbeersaft, dem vor der Gährung die Apfelsäure entzogen wurde, ist Sorbose

nicht zu erhalten [DELFFS (385)], ebenso wurde es nicht aus reifen Vogelbeeren gewonnen [BYSCHL (386)], PELOUZE schreibt dagegen »*des baies bien mures*« vor (TOLLENS).

Man überlässt zur Darstellung den Saft in Schüsseln ½—1 Jahr lang sich selbst, giesst von Pilzwucherungen ab, filtrirt und dampft zur Krystallisation ein.

Farblose, rhombische, derbe Krystalle, in ½ Thle. Wasser löslich.

Linksdrehend, $(\alpha)_D$ in 10proc. Lösung = — 43·4° (387). Besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Glycosen, reducirt Metalllösungen, färbt sich gelb mit Natron, doch gährt sie nicht mit Hefe. (Nach STONE und TOLLENS gährt sie langsam und theilweise.) Mit Säuren liefert sie Lävulinsäure (387). Mit Käse und Kreide in Berührung bildet sie Milch- und Buttersäure (388).

Mit Salpetersäure liefert sie Oxalsäure, Wein- und Traubensäure (389), sowie Aposorbinsäure, $C_5H_8O_7$, (Trioxybrenzweinsäure?) (389).

Mit Chlor und Silberoxyd liefert sie Glycolsäure (390).

Mit Kupferoxydhydrat entsteht Glycerinsäure oder eine Isomere (390a).

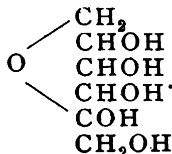
Mit Jodwasserstoff entsteht nach DESSAIGNES Mannit.

Mit Kochsalz sowie verschiedenen Basen existiren Verbindungen.

Beim Erhitzen auf 180° entsteht eine amorphe, dunkelrothe Säure (*Acide sorbinique*, PELOUZE (383).

Wird 1 Thl. Sorbin mit 3 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 5 Thle. kryst. Natriumacetat und 10 Thle. Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so scheidet sich beim Abkühlen nach E. FISCHER Phenyl-Sorbosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, krystallisirend ab; welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Bei 164° schmelzende Nädelchen, welche in Aether, Benzol, Chloroform fast unlöslich, in heissem Alkohol und Aceton leicht löslich sind (391) und links drehen (1155).

Möglicherweise ist Sorbose



Die oben beschriebenen 4 Glycosen, Dextrose, Lävulose, Galactose, Sorbose sind genügend unter-

sucht und charakterisirt, um als sicher von einander verschiedene chemische Individuen anerkannt zu werden. Dasselbe ist der Fall mit der Arabinose, welche bis vor kurzem stets zu den Glycosen gerechnet wurde, welche jedoch nach den neuesten Untersuchungen die Formel $C_5H_{10}O_5$ besitzt und deshalb nicht mehr als Kohlenhydrat oder Glycose im früheren Sinne gelten kann (s. Anhang zu den Glycosen), und ferner mit dem Inosit, welcher zu den Benzoladditionsprodukten zu rechnen ist (s. Anhang).

Es sind jedoch in der Literatur noch eine Anzahl Glycosen beschrieben, welche den obigen sehr ähnlich sind, sich aber in diesem oder jenem Punkte von ihnen unterscheiden, übrigens (wenigstens zum grossen Theil) nicht so vollständig untersucht sind, dass es jetzt möglich wäre, über ihre Identität mit einer der obigen Glycosen oder über ihre Verschiedenheit ein bestimmtes Urtheil zu äussern.

5. Phlorose, $C_6H_{12}O_6$.

Die aus Phloridzin (s. o. Dextrose) (90) mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Glycose ist der Dextrose sehr ähnlich, krystallisirt als $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ und unterscheidet sich nach HESSE nur durch etwas geringeres Drehungsvermögen, dadurch, dass sie sich schwer entwässern lässt, und dass krystallisirtes Anhydrid nicht darzustellen ist. RENNIE hält Phlorose für identisch mit Dextrose (1112), er fand die Drehung etwas grösser als diejenige der Dextrose.

$(\alpha)_D$ der Phlorose (392) ist nach HESSE in 1 proc. Lösung = 39·7°.

6. Crocose, $C_6H_{12}O_6$.

Crocinzucker, Safranzucker.

Entsteht nach ROCHLEDER und MAYER (393) sowie KAYSER (394) aus dem Crocin, dem Farbstoff des Safrans und der Gelbschoten von *Gardenia grandiflora*, beim Behandeln mit Salzsäure neben Crocetin.

Rhombische, süss schmeckende Krystalle, welche stark rechts drehen und nur halb so stark wie Dextrose reduciren, indem 1 Grm. nur 0·877 Grm. Kupfer in Gestalt von Cu_2O niederschlägt. (1 Grm. Dextrose = 1·8—1·95 Cu, s. Dextrose.)

7. Lokaose, $C_6H_{12}O_6$.

In Nadeln krystallisirte Glycose aus dem chinesischen Grün oder Lokao. Man kocht das durch Lösen in kohlensaurem Ammonium gereinigte Lokao oder das lokaonsaure Ammonium mit Schwefelsäure und zerlegt es so in sich ausscheidende Lokansäure und gelöst bleibende **Lokaose**, welche auf gewöhnliche Weise gewonnen wird.

Lokaose ist optisch inactiv und reducirt nur halb soviel Kupfer wie Dextrose (395).

8. Eucalyn.

Rechtsdrehender (α) ungefähr $= + 50°$), Kupferlösung reducirender Syrup, welcher nach BERTHELOT (396) beim Gähren von Melitose aus Eucalyptus-Manna zurückbleibt und beim Kochen derselben mit Säure entstehen soll. Nach kürzlich erfolgter Mittheilung BERTHELOT's ist Melitose eine lose Verbindung (molekulare Anlagerung) von **Eucalyn** und **Raffinose** (397).

Salpetersäure bildet Oxalsäure. In Raffinose ist kein »Eucalyn« enthalten, denn sie verschwindet beim Gähren vollständig [RISCHBIET und TOLLENS, (629, 630)].

9. Holzzucker, $C_6H_{12}O_6$.

Xylose (398, 860).

Die aus dem Holzgummi (s. u.) entstehende Glycose ist nach KOCH eine besondere. Holzzucker krystallisirt gut in Prismen und schmilzt bei 145°.

$(\alpha)_D$ (398) $= + 20-21°$, gleich nach der Auflösung ist $(\alpha)_D = 38{\cdot}8°$.

Mit Phenylhydrazin entstehen lange, gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 160°.

Der Gährung mit Hefe ist Holzzucker nicht fähig. Holzzucker scheint der Arabinose nahe zu stehen.

10. Cerebrose, $C_6H_{12}O_6$.

Kleine Krystalle von den allgemeinen Eigenschaften der Glycosen, welche bei längerem Kochen von Phrenosin, einem dem Lecithin verwandten stickstoffhaltigen Stoffe aus dem Gehirn, mit verdünnter Schwefelsäure entstehen. $(\alpha)_D = 70{\cdot}67°$. Birotation ist vorhanden (399). [Galactose hat $(\alpha)_D = 80°$ (TOLLENS).]

Bei längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt sie sich weiter unter Bildung von Cerebrosischer Säure, $C_6H_{12}O_6$, welche Kupferlösung nicht mehr reducirt.

Tabacose soll im Tabak vorhanden sein (400).

Mannitose, s. Lävulose.

Carminzucker (400a) entsteht jedenfalls nicht aus reiner Carminsäure.

Indiglycin. Indiglucin. Reducirender Syrup, welcher aus Indican beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entsteht (1110, 1111). (S. SCHUNCK, Handwörterbuch 4, pag. 477.)

Ueber **Acrose** oder **Glycerose**, die aus Acroleïnbibromid entstehende glycoseartige Substanz, s. pag. 19.

II. Di-Saccharide oder Saccharosen.

Diese zweite grosse Gruppe der Kohlenhydrate besitzt nach der gebräuchlichen Annahme im getrockneten Zustande die Formel $C_{22}H_{22}O_{11}$, welche sich von $2C_6H_{12}O_6$ durch Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet. Beim Erwärmen mit Wasser und etwas Säure nehmen die Saccharosen H_2O auf und zerfallen hydrolytisch zu 2 Mol. Glycose. Man bezeichnet diese Spaltung meist mit »Inversion«, weil bei der wichtigsten Saccharose, dem Rohrzucker, mit diesem Vorgange als Aenderung der optischen Drehung eine Umkehrung der ursprünglich vorhandenen Rechtsdrehung in Linksdrehung verbunden ist; passender und allgemeiner wendet man wohl den Ausdruck »Hydrolyse« an, weil in anderen Fällen keine derartige Umkehrung der Drehungsrichtung vorhanden ist.

Die Saccharosen sind krystallisirte Stoffe; amorphe, gummiartige Stoffe, sollten sie auch obige Formel besitzen, werden nicht zu dieser Gruppe, sondern zu den folgenden gerechnet, sie besitzen wahrscheinlich grössere Moleküle und Formeln.

Eine Synthese der Saccharosen ist bisher nicht mit sicherem Erfolg ausgeführt worden. So ist DEMOLE's (401) Angabe, dass man aus den Inversions-Glycosen des Milchzuckers durch Behandeln mit Essigsäure-Anhydrid wieder zum Milchzucker gelangt, wie BERTHELOT (402) hervorhebt [s. a. HERZFELD (1126)], ungenügend bewiesen, ferner sind Angaben, dass mit Hülfe von Electricität Rohr-

zucker synthetisch gebildet werde, bis jetzt nicht bestätigt und u. A. von LANDOLT (403) gebührend zurückgewiesen. Auch mit Hülfe von Aceto-Chlor-Dextrose u. s. w. sind bislang keine sicheren Resultate gewonnen (44a).

Aus Glycosen sind mit Alkalien oder Säuren zwar condensirtere aber stets amorphe Substanzen erhalten, so die als Diglycose (s. d.) bekannten Stoffe, welche aus Dextrose oder anderen Glycosen durch Einwirkung von Acetanhydrid, von Salzsäuregas oder concentrirter Schwefelsäure gebildet sind.

1. Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Der Rohrzucker ist im Pflanzenreich in geringerer oder grösserer Menge sehr verbreitet.

Er wird jedenfalls in den Blättern im Lichte, sei es direkt durch die Thätigkeit des Chlorophylls aus der Kohlensäure der Luft, sei es aus vorher entstandenen anderen Kohlenhydraten, wie Stärke, Glycosen, gebildet und darauf in andere Organe geschafft, wo er sich häufig als Reservestoff ansammelt (Zuckerrübe) (404).

Die Eigenschaft, leicht durch Säuren verändert zu werden, bedingt, dass er nur in neutralen oder schwach sauren Säften vorkommen kann und sich demzufolge in sehr sauren Fruchtsäften [s. übrigens BUIGNET (408)] nicht findet und dort durch Invertzucker oder richtiger ein Gemenge von Dextrose und Lävulose in variablen Verhältnissen ersetzt ist.

Die Blattkrone einer Zuckerrübe hielt am Abend eines sonnigen Tages ca. 2 Grm. Rohrzucker, wovon 1 Grm. in die Wurzel wandert. 1 Kilo Rebenblätter hielt 16 Grm. Rohrzucker (405) neben 17·5 Grm. Glycosen, s. (63).

Verschiedene Gramineen halten beträchtliche Mengen Rohrzucker in ihren Stengeln (407, 412), so der Mais 7—9 %, die Zuckerhirse *(Sorghum saccharatum)* bis gegen 15 %, ferner das Zuckerrohr bis gegen 20 % des Saftes.

Der Saft verschiedener Bäume ist zuckerreich, so der Birke (1127), des Ahorns (406, 1122), verschiedener Palmen (407).

Die Nectarien und überhaupt der Saft der Blüthen sind zuckerreich, z. B. Cactus-, Fuchsien- und Kleeblüthen.

In nicht stark sauren Früchten ist Rohrzucker gefunden, so in Nüssen und Mandeln, in Feigen, Ananas, Melonen, Kastanien, Aepfeln, Kirschen, im Johannisbrot (407) etc., doch ist fast stets ein bedeutender Gehalt an reducirendem Zucker (Glycosen) daneben vorhanden, z. B. (408):

	Rohrzucker	Glycose
Ananas	11·33%	1·98%
Erdbeeren (COLL. EHRH.)	6·33%	4·98%
Aprikosen	6·04%	2·74%
Reife Bananen	5·00%	10·00%

S. a. KAYSER (408a).

Von Wurzeln mögen ausser der Runkelrübe, welche früher 5—8, jetzt in Folge verbesserter Zuchtwahl und Cultur bis ca. 16% oder mehr Rohrzucker enthält, die Moorrübe und die Krappwurzel angeführt werden.

Aus den Blüthen gelangt der Rohrzucker in den Honig, wird hier jedoch durch die Fermente oder die Ameisensäure der Bienen fast oder ganz vollständig in Invertzucker umgewandelt.

Zur Gewinnung des Rohrzuckers werden die betreffenden Pflanzentheile durch Pressen oder durch Extrahiren mit Wasser oder verdünntem Alkohol des Zuckers beraubt. Aus den Presssäften oder Extracten wird entweder durch Verdampfen und Krystallisiren der Zucker gewonnen oder aber durch Versetzen mit viel Kalk (408), Strontian oder Baryt und Aufkochen der Zucker als Saccharat gefällt, welches mit Kohlensäure in kohlensauren Baryt, Strontian oder Kalk und Zucker zerlegt wird, welcher nach dem Eindampfen krystallisirt.

Darstellung des Zuckers im Grossen.*)

Das Zuckerrohr möchte in Indien seine Heimath haben. Die Gewinnung aus Zuckerrohr ist seit den ältesten Zeiten in Mittel- und Ost-Asien bekannt gewesen, so findet man in dortigen Ruinen Mühlsteine, welche wahrscheinlich zum Zerkleinern des Rohrzuckers gedient haben (409). Durch die Alexanderzüge mag der Zucker nach Griechenland gekommen sein und sich von dort verbreitet haben. Im Mittelalter war Zucker selten und wurde als Arzneimittel verwandt, nach der Entdeckung von Amerika wurde er durch die besonders auf den Antillen angelegten Zuckerrohrpflanzungen in solchen Mengen producirt, dass er zum Versüssen dienen konnte. 1747 entdeckte Marggraf (410) den Zuckergehalt der Runkelrübe und einiger anderen Pflanzen und machte auf die Wichtigkeit desselben aufmerksam, und allmählich ist es durch die Bemühungen, besonders von Achard am Ende des vorigen Jahrhunderts, sowie zahlreicher Chemiker und Physiker der Jetztzeit, unter welchen in Deutschland besonders Scheibler zu nennen ist, gelungen, die Gewinnung des Zuckers der Rübe zu ihrer jetzigen Vollkommenheit zu bringen. Lampadius und besonders Achard legten in Deutschland zuerst Rübenzuckerfabriken an, in welchen erst 2, dann 5 § Zucker erzielt wurden (411).

Ausser aus Zuckerrohr und Zuckerrüben wird Zucker in kleinen Mengen aus Ahornsaft in Nord-Amerika (406), aus Palmsaft in Indien hergestellt, und ferner sucht man, besonders in Nord-Amerika, Maisstengel und vorzugsweise Zuckerhirse, *Sorghum saccharatum* (412), zur Gewinnung zu benutzen, doch sind die finanziellen Resultate bis jetzt nicht befriedigend gewesen. Neueste übrigens günstigere Nachrichten s. (1162).

---

*) Zeitschriften der Zuckerindustrie sind besonders folgende:

a) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reiches, früher von Scheibler, jetzt von Stammer redigirt 1887, Bd. 37.

b) Organ des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie 1887, Bd. 25. Redigirt von O. Kohlrausch.

c) Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie 1887. Bd. 19. Redigirt von C. Scheibler.

d) Deutsche Zuckerindustrie 1887. Bd. 11. Redigirt von W. Herbertz.

e) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie in Böhmen.

f) Verschiedene Fachzeitschriften französischer Sprache, wie Sucrerie indigène, Journal des fabricants de sucre, Sucrerie belge etc.

Zur Darstellung des Zuckers muss der Saft der genannten Materialien 1. gewonnen, 2. gereinigt, 3. verdampft und 4. krystallisirt werden.

A. Zucker aus Zuckerrohr.

Das von den oberen zuckerärmeren Theilen befreite Zuckerrohr hält im Safte 14—20% Zucker; zur Gewinnung des Saftes wird das Rohr durch grosse, sich drehende Walzen, zwischen denen es passiren muss, zerquetscht und z. Th. seines Saftes beraubt, oder man schneidet es in kleine Stücke und extrahirt diese mit Wasser nach dem in den Rübenzuckerfabriken gebräuchlichen Diffusionsprozess.

Der gewonnene Saft wird mit wenig Kalk aufgekocht und so durch Fällung von einem Theile der Beimengungen befreit. Nach dem Filtriren wird der Saft (am besten in Vacuumapparaten) eingedampft, und es krystallisirt nach dem Erkalten der Zucker. Man entfernt die Mutterlauge (Syrup, Melasse) durch Ablaufenlassen oder besser Centrifugiren und erhält den gelblichen oder bräunlichen Colonial-Rohzucker, welcher als solcher verbraucht oder aber durch Umkrystallisiren (Raffiniren) gereinigt und als Hutzucker (Brotzucker) oder aber als reiner englischer Krystallzucker in den Handel geliefert wird.

In neuerer Zeit sucht man die bei der Rübenzuckerfabrikation gewonnenen Erfahrungen auf die Zuckergewinnung aus Zuckerrohr zu übertragen und zwar mit grossem Erfolge.

B) Rübenzucker-Fabrikation*) (413).

Die Gegenwart beträchtlicher Mengen anderer Stoffe (sogen. Nichtzucker) neben Zucker im Rübensaft, sowie der Wunsch, den Zucker möglichst vollständig krystallisirt abzuscheiden, bedingt eine grosse Reihe verschiedener Operationen, welche in den Fabriken nach einander als sogen. »Stationen« ausgeführt werden.

Uebersicht der Operationen der Zuckerfabriken.

I. Vorbereitung der Rübe.	a) Waschen der Rübe (Schwemmen). b) Putzen der Rübe. c) Wägen der Rübe (Steuer).

*) Vortreffliche Hand- und Lehrbücher der Rübenzuckerfabrikation sind von STAMMER, von STOHMANN und früher von WALKHOFF publicirt worden; s. über Zuckerfabrikation in Frankreich, bes. WURTZ' Dictionnaire de Chimie III, pag. 37, sowie Bücher von MAUMENÉ u. A. (413).

II. Gewinnung des Saftes.	d) Schnitzeln der Rübe e) Diffusion der Schnitzel } oder früher { δ) Reiben. ε) Pressen.
III. Reinigung und Eindampfung des Saftes.	f) Scheiden des Saftes mit Kalk g) Saturation mit Kohlensäure } Meist als Scheidesaturation vereinigt. h) Filtriren des Dünnsaftes durch Filter- oder Schlammpressen. i) Filtriren des Dünnsaftes durch Kohle (Thier- oder Knochenkohle wird jetzt häufig fortgelassen oder durch schweflige Säure ersetzt). k) Abdampfen des Dünnsaftes zum Dicksafte im ROBERT'schen Vacuumapparate (Saftkörper). l) Filtriren des Dicksaftes durch Kohle (s. o.). m) Eindampfen im Vacuumapparate zur Füllmasse (Korn).
IV. Reinigung des Zuckers.	n) Krystallisiren der Füllmasse auf dem warmen Zuckerboden. o) Zerkleinern oder Einmaischen der Füllmasse. p) Ausschleudern des Füllmassen-Breis in der Centrifuge. Krystall- resp. Kornzucker bleibt, Syrup geht durch.
V. Nachprodukte und Melasse.	Aus dem Syrup erhält man durch neues Eindampfen im Vacuum und Krystallisiren das 2. und 3. Produkt. Zuletzt bleibt die Melasse. Die Melasse wird verarbeitet durch a) Osmose. b) Elution (SCHEIBLER, MANOURY etc.). c) Substitution. d) Strontianverfahren. e) Neues Kalkverfahren (STEFFENS'Ausscheidung).

Der beschränkte Raum verbietet, mehr als einzelne Grundzüge der Fabrikation und der technischen Hülfsmittel hier an der Hand der obigen Uebersicht zu bringen.

a) Waschen der Rübe. Dies geschieht in grossen, sich drehenden Trommeln aus gelochtem Eisenblech, welche von fliessendem Wasser umgeben sind, und in welchen durch gegenseitige Reibung die Rüben von Erde u. s. w. befreit werden. Durch die neuerdings eingeführte Einrichtung des Transportes der Rüben von den Vorrathsschuppen in die Fabrik mittelst fliessenden Wassers (Rübenschwemme) wird das eigentliche Waschen schon vorbereitet.

c) Die gewaschene Rübe wird zum Behufe der Ermittelung der an den Staat zu entrichtenden Steuer gewogen.

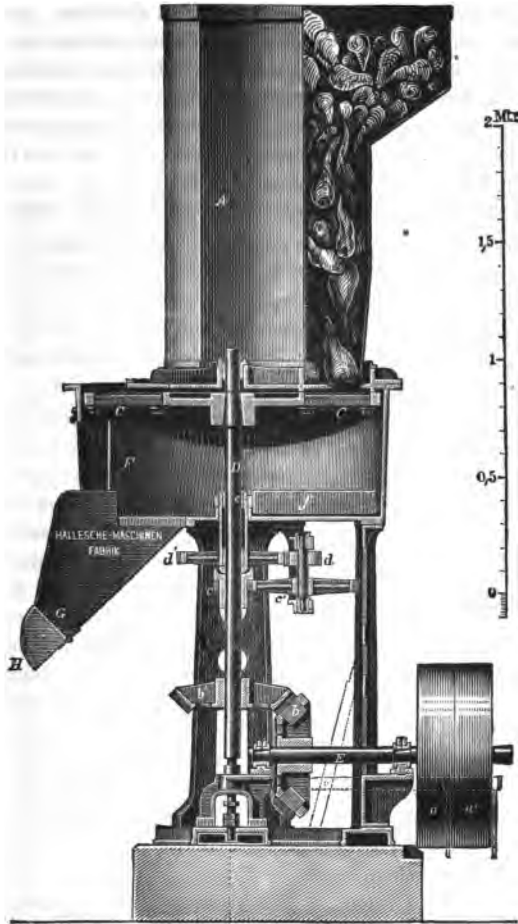


Fig. 2.

Rübenschnitzel-Maschine. *A* Rumpf mit Rüben gefüllt. *C* Rotirende Scheibe, welche mit in Kästen befindlichen Messern besetzt ist. *GH* Schnitzel-Ausfall.

d) Zur Gewinnung des Saftes wird die Rübe zerkleinert, und zwar wird sie jetzt (wenigstens in Deutschland) nicht mehr durch Reiben in Brei verwandelt, sondern in flache Stückchen, »Schnitzel«, zertheilt, welche dann der »Diffusion« unterworfen werden. Zu diesem Zwecke wird die Rübe durch gerippte oder mit Fingern versehene Messer in Streifchen oder »Schnitzel« verwandelt, welche mit Wasser ausgezogen werden. Die genannten Messer befinden sich auf einer sich drehenden Scheibe und schneiden von den über der letzteren lagernden Rüben Schnitzel ab (s. Fig. 2), oder aber die Messer sind fest und die Rüben werden an denselben vorbei bewegt.

Früher wurden die Rüben mittelst sich schnell drehender Cylinder, welche an der Oberfläche mit Sägezähnen bedeckt waren, zerrieben, und dieser Brei in hydraulischen Pressen seines Saftes beraubt, ein Verfahren, welches ausser grossem Aufwande an Handarbeit die Nachtheile geringer Reinheit des Saftes und unvollständiger Gewinnung des Zuckers bietet und jetzt fast verlassen ist.

e) Die Schnitzel werden in grosse eiserne Cylinder (Diffuseure) (s. Fig. 3) gefüllt, welche zu 7—14 reihenweise oder im Kreise angeordnet sind, und werden hierauf systematisch mit warmem Wasser extrahirt, indem das letztere stets durch Röhrenleitungen von einem Diffuseur in den anderen eintritt und die ganze Reihe successive passirt. So wird der Zucker des Inhalts des ersten Diffuseurs zuerst extrahirt sein, so dass man die des Zuckers beraubten Schnitzel ausräumen und durch frische geschnitzelte Rüben ersetzen kann, auf welche das durch sämmtliche übrigen Diffuseure gegangene Wasser dann geleitet wird und aus denselben noch etwas Zucker nimmt. Nach einiger Zeit ist der 2., 3. u. s. w. Diffuseur des Zuckers beraubt, worauf man ihren Inhalt ebenfalls durch frische Schnitzel ersetzt, und stets das Diffusionswasser (den Saft) zuletzt über den zuletzt gefüllten, also frischesten Diffuseur leitet und von diesem zur weiteren Verarbeitung abzieht. Zwischen den Diffuseuren angebrachte Wärmeapparate (Calorisatoren) erlauben, den Saft stets auf meist 50—70° C. zu halten.

Der auf diese Weise aus geschnitzelten Rüben gewonnene Saft ist reiner als der durch Pressen von Brei erhaltene, denn die Eiweissstoffe, Gummiarten etc. sind bekanntlich als colloïdale Stoffe schwieriger diffusibel als die krystallisirenden Stoffe, Rohrzucker und Salze, sie bleiben also in den nicht eröffneten Zellen der Rübenschnitzel zum grossen Theil zurück, während, wenn die Rübe ge-

rieben und der Brei gepresst wird, alles ohne Unterschied in den Saft übergeht.

f) Das durch die Diffusions-Batterie gegangene Wasser (der Diffusionssaft) ist nun fast so zuckerreich wie der ursprüngliche Rübensaft und gelangt in die Reinigungsapparate und zwar zuerst zur Scheidung. Die fremden Stoffe werden durch langsames Erwärmen des Saftes mit viel Kalk (bis 3 % der Rüben) flockig nieder-

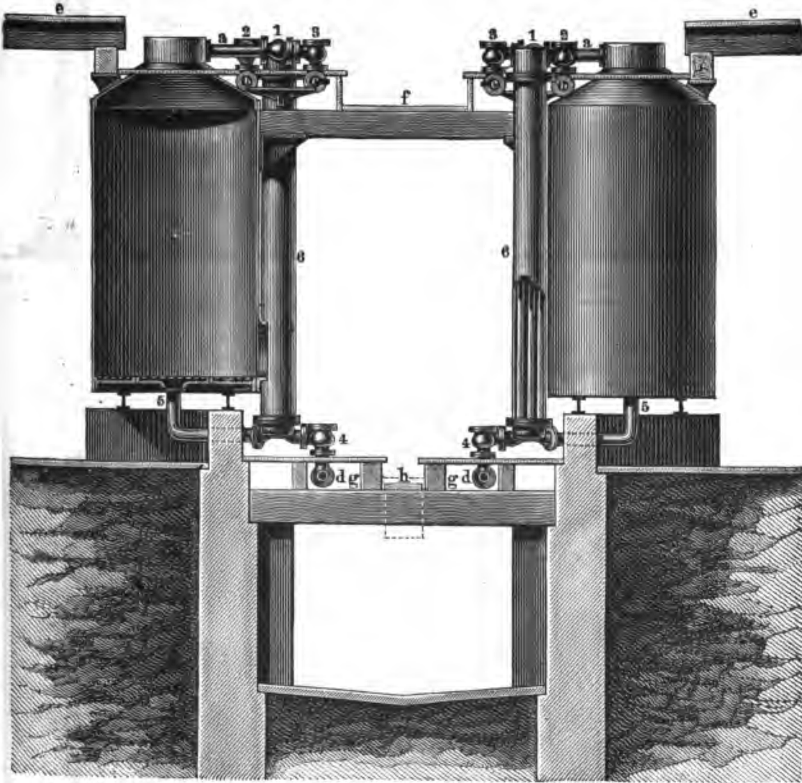


Fig. 3.

Rübenschnitzel-Diffusion. Abgebildet sind zwei Diffuseure. 5 Wasserzufluss zu den Schnitzeln. *a* Saftabfluss. (Die Circulation kann auch umgekehrt geleitet werden.) 6 Calorisatoren. *h* Transporteur zum Fortschaffen der ausgezogenen Schnitzel.

geschlagen, wobei ein Theil des Kalkes gelöst bleibt [wenn man in der Kälte zu Rübensaft Kalk bringt, so conservirt letzterer den Saft

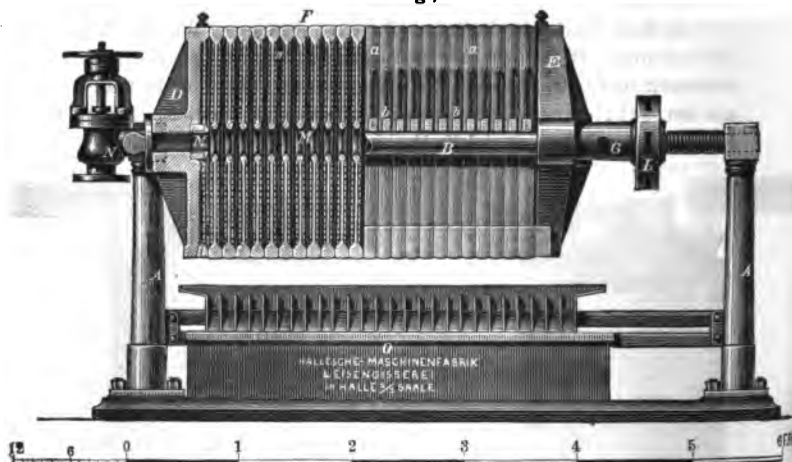


Fig. 4.

Filterpresse. *ab* Einzelrahmen, welche durch Hebel oder die Schraube *L* zusammengepresst Hohlkammern (s. Durchschnitt links) bilden, in welche durch *N* und *M* der trübe Saft strömt, und in welchen der Kalkschlamm bleibt. Der klarfiltrirte Saft gelangt nach *O*, von wo er abgeleitet wird.

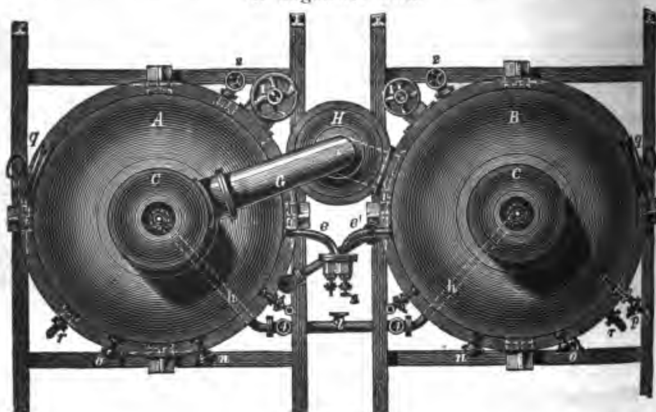


Fig. 5 a.

Grundriss des Robert'schen **Vacuum-Apparates.**

und bewirkt allmählich Scheidung, so dass man das Filtrat nach MAUMENÉ ohne Knochenkohle mit Erfolg verarbeiten kann (488a)]. Man leitet nun zugleich Kohlensäure (von dem Kalkbrennofen der Fabrik) ein, d. h.

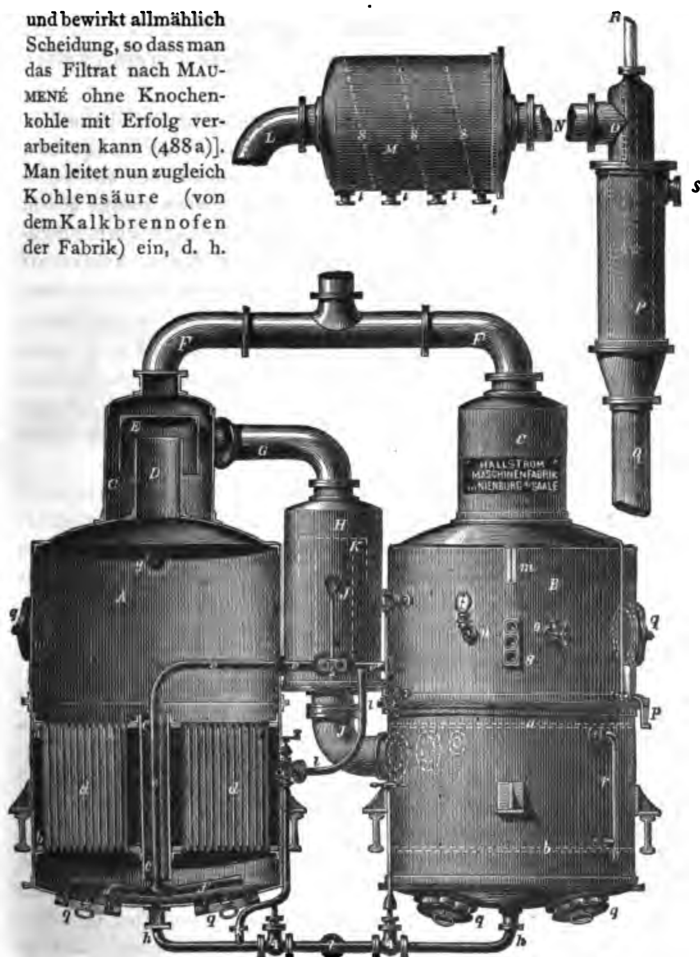


Fig. 5b.
ROBERT'scher **Vacuum-Apparat.** Seitenansicht und Durchschnitt, darüber Schaumfänger und Condensator, *L* schliesst sich an *F*. Saftkörper à double effet. *A* erster, *B* zweiter Saftkörper. *d* enge Röhren. *ab* Dampfheizraum. *g* Schaugläser. *n* Vacuummesser. *m* Thermometer. *C* Dom. *M* Schaum- und Saftfänger. *P* Condensator. *Q* Condensationswasser-Ablauf. *s* Zur Luftpumpe.

g) man saturirt und schlägt den gelösten Kalk als Carbonat nieder (413a), welches letztere noch andere Unreinigkeiten mitreisst.

h) Hierauf folgt die Filtration des geschiedenen und saturirten Saftes durch Filterpressen (s. Fig. 4), einen sehr complicirten Apparat, in welchem der Saft durch grosse, auf Rahmen von durchlöchertem Metall gespannte Filtrirflächen von Leinen passirt und in den Zwischenräumen der Filterrahmen den Scheideschlamm zurücklässt, welcher ausgeräumt und seines Gehaltes an Kalk, Stickstoff und Phosphorsäure halber als Düngemittel verwandt werden kann.

i) Der filtrirte Saft (Dünnsaft) wird nun in den älteren Fabriken durch Laufen über grosse Mengen Knochenkohle weiter gereinigt. Die Knochenkohle befindet sich hierbei in grossen, eisernen Cylindern und wird nach dem Gebrauch und nach gelindem Auswaschen durch besondere Operationen zu neuem Gebrauch wieder hergestellt (regenerirt, wiederbelebt).

In vielen neueren Fabriken wird keine Knochenkohle mehr angewandt, indem man, sei es durch mehrmalige Scheidesaturation mit Kalk und Kohlensäure, sei es durch Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure oder durch Zusatz von wässeriger schwefliger Säure oder auch saurem schwefligsaurem Kalk u. s. w. dasselbe erreicht, nämlich teilweise Entfärbung und Entfernung von den der Krystallisation nachtheiligen Nichtzuckerstoffen.

k) Der filtrirte Dünnsaft wird zum Dicksaft eingedampft und zwar im luftleer gemachten Raum mit Dampf. In grossen, eisernen, stehenden oder liegenden Cylindern (Saftkörper, Verdampfapparate von ROBERT, TISCHBEIN, RILLIEUX u. s. w.) (s. Fig. 5) befindet sich ein den Heizröhren der Lokomotiven ähnliches Röhrensystem, welches mit dem im Apparat befindlichen Saft erfüllt ist und durch den umgebenden Dampf geheizt wird. Da der Apparat durch die Luftpumpe der Fabrik luftleer gemacht ist, findet das Sieden des Saftes unterhalb 100° (bei 60—80°) statt, und wird Zersetzung des Zuckers fast vermieden. Der im Apparate entwickelte Wasserdampf (der Brüden) wird in den Dampfheizraum eines zweiten ähnlichen Apparates geleitet und heizt diesen statt frischen Dampfes (double effet) und der im zweiten Apparate entwickelte Dampf kann noch als Heizmaterial für einen dritten Apparat dienen (triple effet). Der so entwickelte Dampf wird zuletzt durch Einspritzen von kaltem Wasser im Condensator nieder-

geschlagen und durch ein senkrechtes, wenigstens 10 Meter langes, unten in Wasser mündendes Rohr abgeleitet.

l) Der Dünnsaft ist so zum Dicksaft geworden, dieser wird jetzt meistens noch einmal filtrirt und darauf

m) im Vacuumapparat völlig eingedampft, so dass die dicke Masse in die Krystallisirgefässe geschöpft oder »gefüllt« werden kann (wonach man sie »Füllmasse «nennt).

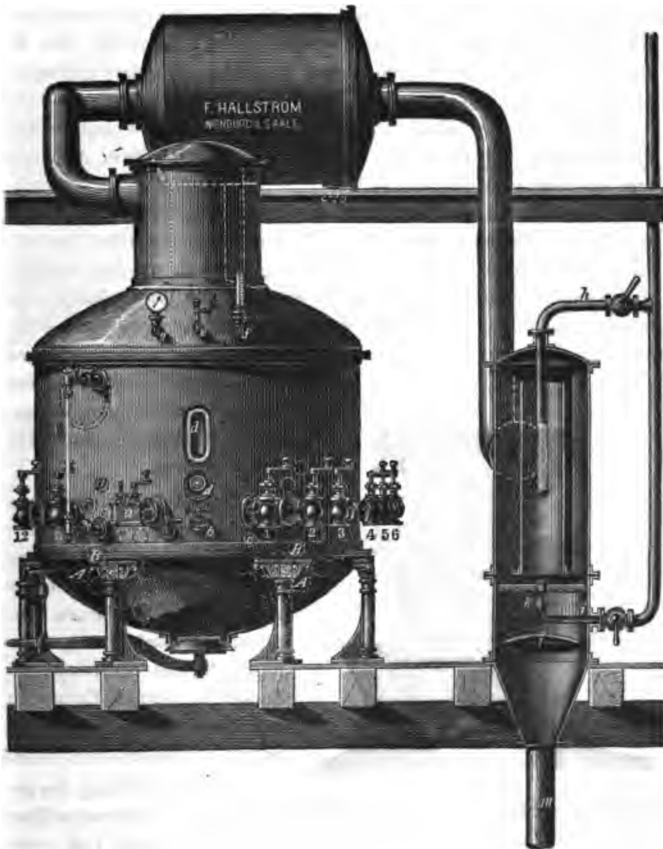


Fig. 6.
Vacuumapparat mit Schaumfänger und Condensator.

Der Vacuumapparat oder das Vacuum besitzt der dicken Beschaffenheit der »Füllmasse« halber kein System enger Saftröhren, sondern nur weite Dampfschlangen und ferner einen die untere Seite umgebenden Dampfmantel. Früher wurden die Vacuumapparate ausschliesslich aus Kupfer hergestellt, jetzt construirt man sie wohl auch aus Eisen.

Die Form des Vacuums war früher fast stets nahezu eine Kugel mit aufgesetztem Dom, welcher zum Abziehen des Wasserdampfes mit Condensator und Luftpumpe verbunden ist. In neuerer Zeit ist die Form u. a. mehr diejenige eines stehenden Cylinders geworden (siehe Fig. 6).

Wie bei den ROBERT'schen Apparaten sind Vacuummeter, Thermometer, Schaulöcher zum Ueberwachen des Innern, Apparate zum Probenehmen etc. vorhanden.

Ferner ist in die vom Dom des Vacuum-Apparates den Dampf fortführende Leitung ein weites Gefäss zum Sammeln der mitgerissenen Schaum- und Safttheilchen eingeschaltet, welches zuweilen noch Diaphragmen aus Drahtgewebe enthält. Der Wasserdampf wird dann wie beim früher beschriebenen Dünnsaft-Verdampfapparat durch Einspritzen von kaltem Wasser im Condensator niedergeschlagen und durch Abfliessen aus einem über 10 Meter langen, unten in Wasser mündenden Rohr entfernt.

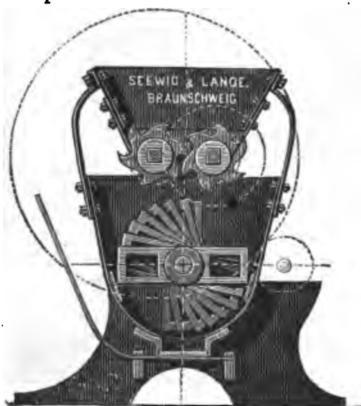


Fig. 7.

Maischmaschine. Die mit etwas Syrup in den Füllrumpf gebrachte Füllmasse wird zuerst durch die Zahnwalzen, dann durch die Messerwalze zerkleinert und sammelt sich als flüssiger Brei unten an.

Sobald die Verminderung des Volumens es gestattet, lässt man neuen Dicksaft ins Vacuum treten; geschieht dies langsam und in kleinen Portionen, so scheidet sich schon innerhalb des Apparates der Zucker in kleinen Krystallen aus (man kocht auf Korn oder Krystalle).

Nach Erreichung der gewünschten Concentration lässt der Siedemeister Luft einströmen und aus dem geöffneten, grossen Ablassventil

die **Füllmasse** durch ein weites Rohr in die Füllstube laufen, wo sie in eisernen Kästen aufgefangen wird, und in letzteren in dem warmen Raume bald fest wird.

Nach 12 bis 24 Stunden (bei weniger reinen Füllmassen, z. B. solchen, welche vom Eindampfen von **Ablaufsyrupen** und sogen. **Nachprodukten** herrühren, dauert die Krystallisation länger) werden die abgeschiedenen Krystalle von der syrupförmigen Mutterlauge getrennt, indem man die Füllmasse

o) mittelst besonderer, gezahnte Walzen und Messer enthalten-

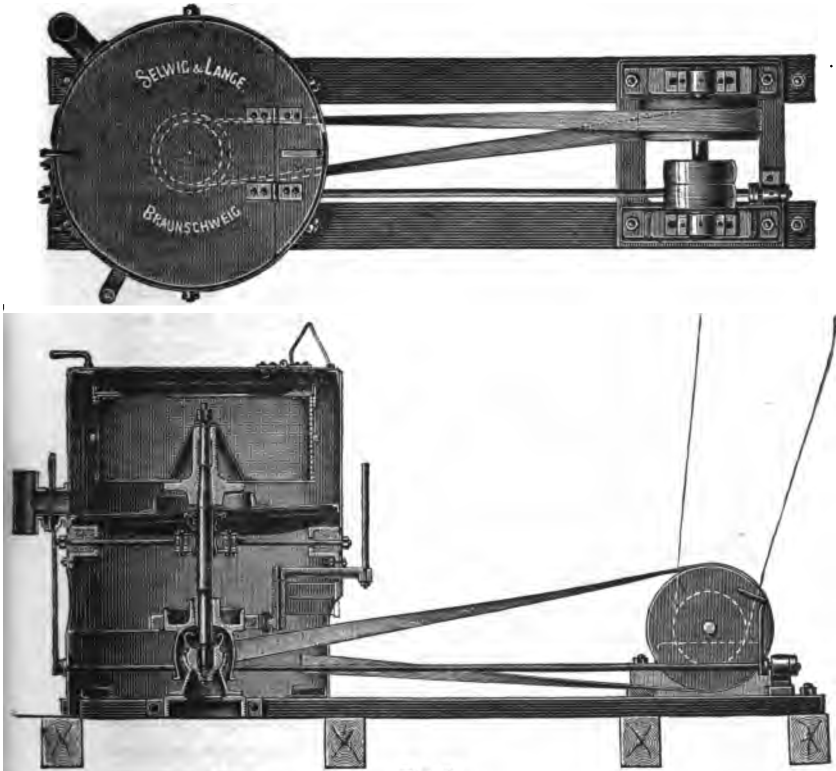


Fig. 8.

Centrifuge. Oben Grundriss. Unten Seitenansicht. Innerer sich drehender Cylinder aus gelochtem Eisen mit Drahtsieb ausgesetzt. Aeusserer feststehender Mantel aus starkem Eisen.

den »Maischmaschinen« (s. Fig. 7) mit etwas dünnerem Syrup zerkleinert und

p) in Centrifugen ausschleudert.

Die Centrifugen (s. Fig. 8) sind grosse, oben bis auf einen mehr oder weniger breiten Rand offene, auf der Seitenwand aus gelochtem starken Eisen- oder Stahlblech bestehende Cylinder, welche sich gegen 1200 Mal in der Minute um ihre vertikale Achse drehen.

Sie sind mit einem feinen Messingdrahtnetz ausgesetzt und von einem feststehenden Mantel umgeben.

Sobald die zerkleinerte Füllmasse in die sich drehende Centrifuge einfliesst, wird der flüssige Antheil durch Drahtsieb und Löcher nach aussen geschleudert, gelangt in eine am Mantel befindliche Rinne und fliesst ab. Die in der Centrifuge bleibenden festen Zuckerkrystalle werden möglichst von anhaftendem Syrup befreit, indem man »deckt«, d. h. etwas reine Zuckerlösung, wohl auch wenig Wasser oder Dampf einbringt, welche dann mit Unreinigkeit beladen, ebenfalls fortgeschleudert werden.

Sind die rückbleibenden Krystalle klein und noch gelb, so nennt man sie Roh- oder Kornzucker, welcher in den Zucker-Raffinerien weiter gereinigt wird, sind sie grösser und durch energischeres »Decken« besser gereinigt, so werden sie als »Krystallzucker« direct zur Consumption benutzt.

Die beim Centrifugiren erhaltenen Syrupe werden wieder verdampft und liefern neue Mengen Zucker, das sogen. »zweite Produkt«, die von diesem erhaltenen Syrupe liefern nach dem Eindampfen und langen Stehen das »dritte Produkt«, und von diesem wird die Melasse als letzte Mutterlauge, welche nicht mehr krystallisirt, getrennt (s. w. u.).

Die mehr oder weniger reinen Rohzucker (80—96 % Zucker enthaltend) werden von den »Raffinerien« auf reinen Zucker durch Umkrystallisiren verarbeitet, indem dieselben in ca. $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ ihres Gewichtes an Wasser gelöst, geklärt, mit Knochenkohle entfärbt, eingedampft und in feste, reine Zuckermassen verwandelt werden. Zu diesem Zwecke lässt man die ziemlich stark eingedampfte Füllmasse heiss in oben breite, unten spitz zugehende Formen aus lackirtem Blech oder wohl auch in grössere Kästen laufen, worin sie erstarrt.

Aus der festgewordenen Füllmasse wird der nicht erstarrte Antheil, der Syrup, durch Ablaufen oder aber durch Absaugen, »Abnutschen«, mittelst luftleer gemachter Röhren, mit denen der

unterste Theil in Verbindung gebracht wird, entfernt und durch Aufbringen oder »Decken« von etwas reiner, dicker Zuckerlösung (Decksyrup) wird die Reinigung bis zu völliger Weisse gebracht. Um einen geringen gelblichen Ton des Zuckers zu verdecken, setzt man zuweilen Spuren von Ultramarin zu.

Die Zuckermasse »Raffinade«, oder der »Zuckerhut«, falls conische Formen angewandt waren, wird dann herausgenommen, getrocknet, geputzt, verpackt. In der Raffinade sind die einzelnen, sehr kleinen Krystalle zu einer festen, marmorähnlichen aber doch porösen Masse aneinandergeklebt.

Wünscht man grosse Einzelkrystalle, d. h. »Kandis«, so stellt man weniger concentrirte Füllmassen her, welche man in anfangs sehr stark geheizten Räumen sehr langsam bei vollständiger Ruhe erkalten lässt. Man bringt die Füllmasse in kleine Schalen aus Messingblech oder auch grössere Reservoirs, welche mit Baumwollfäden durchzogen sind. An letzteren, sowie an den Gefässwänden setzen sich dann allmählich grosse Kandiskrystalle an.

Auf oben beschriebene Weise kann man 10—12 $\%$ oder mehr Zucker aus den Rüben gewinnen, 1—2 $\%$ Zucker bleiben aber in der Mutterlauge, d. h. der Melasse zurück, weil die neben dem Zucker noch vorhandenen Beimengungen die Krystallisation hindern (s. u. Melassebilder), und zwar enthält die Melasse ca. die Hälfte ihres Gewichts an Zucker.

Während früher die Melasse ausschliesslich zur Herstellung von Spiritus durch Gährung des in ihr enthaltenen Zuckers benutzt wurde, sucht man in neuerer Zeit den in ihr enthaltenen Zucker als solchen zu gewinnen.

Zahlreiche Verfahren zur »Melasse-Entzuckerung« sind empfohlen und eingeführt worden, und nur ein recht kurzer Ueberblick kann hier gegeben werden [näheres STAMMER (413)].

Ein älteres Verfahren ist die sogen. »Osmose«, ein Verfahren, welches von DUBRUNFAUT gefunden wurde und darauf beruht, dass Zucker durch poröse Membranen (Pergamentpapier) weniger schnell gegen Wasser diffundirt als die begleitenden Salze, und dass eine Melasse, welche eine Zeit lang in gewissen Apparaten der Diffusion ausgesetzt worden ist, nach erneutem Eindampfen Zuckerkrystalle abscheidet.

Die Resultate der Osmose sind viel weniger befriedigend als diejenigen der neueren Entzuckerungsverfahren, welche

sämmtlich darauf beruhen, dass Rohrzucker mit alkalischen Basen (Baryt, Strontian, Kalk) Verbindungen, Saccharate, liefert, welche in Wasser oder verdünntem Alkohol viel weniger löslich sind als die Beimengungen der Melasse (s. u.).

Schwer löslich sind die Baryumsaccharate (1124), doch machen die giftigen Eigenschaften des Barytes ihre Verwendung trotz mancher Rathschläge bedenklich. S. übrigens (1125).

Die Strontiumsaccharate sind seit längerer Zeit zuerst im geheimen, jetzt öffentlich (414) in Benutzung. Man erhitzt die etwas verdünnte Melasse mit soviel Strontiumhydroxyd, dass gegen 3 Mol. SrO auf 1 Mol. Zucker kommen, filtrirt und wäscht das gefällte Distrontiumsaccharat und behandelt es dann mit kaltem Wasser, wodurch Monostrontiumsaccharat in Lösung geführt und Strontiankrystalle zurückgelassen werden. Die Lösung wird durch Behandeln mit Kohlensäure von Strontian befreit und dann eingedampft.

Ein anderes von SCHEIBLER (415) ausgearbeitetes Verfahren beruht auf der unter besonderen Umständen, besonders beim Einbringen von kleinen Quantitäten schon gebildeter Substanz als »Krystallisationspunkte«, stattfindenden Krystallisation von Mono-Strontium-Saccharat. Bei diesem Verfahren wird die Raffinose nicht mit abgeschieden (s. u. Raffinose).

Mit Hilfe von Kalk arbeiten die »Elution« genannten Verfahren, das »Fällungsverfahren« u. a. m.

SCHEIBLER und A. SEYFERTH mischen Melasse mit gebranntem, fein gemahlenen Kalk und waschen die so erhaltene festgewordene, poröse Masse mit verdünntem Alkohol aus (*eluere* auswaschen). Nach der Elution wird das zurückgebliebene Tricalciumsaccharat durch Dampfeinleitung von wiederzugewinnendem Alkohol befreit und dann entweder wie beim Strontiumsaccharat mit Kohlensäure zersetzt und die Zuckerlösung eingedampft, oder aber man benutzt das Saccharat statt eines Theiles des sonst angewandten Kalkes zum »Scheiden« von frischem Rübensaft, wobei der Kalk des Saccharates entfernt und der Zucker als solcher in den Saft gebracht und mit dem Zucker des letzteren gewonnen wird. Obiges Verfahren ist von Verschiedenen, z. B. MANOURY, SCHRÖDER-WEINRICH u. s. w. modificirt worden.

Auch wenn man Kalkpulver zu mit Wasser verdünnter Melasse bringt, scheidet sich Zuckerkalk ab, und das Verfahren, nach

welchem man verdünnte Melasselösung mit Kalkpulver längere Zeit in der Kälte rührt, und welches von STEFFENS erfunden ist, wird als Fällungs- oder Ausscheidungsverfahren bezeichnet. Das gefällte Saccharat ist körnig, es lässt sich mit Wasser waschen, es wird entweder mit Kohlensäure zersetzt und die Zuckerlösung eingedampft, oder aber man benutzt es zum Scheiden von Rübensaft. Sehr empfehlenswerthes Verfahren.

Andere Verfahren (Substitutionsverfahren) gründen sich auf die Fällung von Tricalciumsaccharat aus mit Kalk vermischter verdünnter Melasse durch Kochen.

Es sind auch Methoden vorgeschlagen, den Zucker der Rüben mittelst Alkohol zu extrahiren (416).

Eigenschaften des Rohrzuckers.

Der Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, bildet compakte, schöne, grosse, monokline Krystalle von 1·580 spec. Gew. bei 17½° C. gegen Wasser von 17½° C., 1·588 auf Wasser von 4° bezogen (417, 418). Andere Zahlen s. (419).

Die Ausbildung der Krystalle ist häufig hemiedrisch. Spitze, spiessige oder nadelige Formen werden hervorgebracht, wenn Raffinose (s. u.) in den Syrupen vorhanden ist (611, 623, 624).

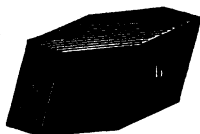




Fig. 9. Rohrzucker. *d* Hemiedrische Flächen.

In Wasser ist Zucker sehr löslich, nach SCHEIBLER (420) halten 100 Thle. gesättigter Zuckerlösung:

bei	0° C	65	Thle. Zucker
„	10° C	65·6	„ „
„	20° C	67·0	„ „
„	30° C	69·8	„ „
„	40° C	75·8	„ „
„	50° C	82·7	„ „

Zuckerlösungen sind specifisch schwerer als Wasser. Von den verschiedenen Tabellen, welche die Relation zwischen specifischem Gewicht und Concentration der Zuckerlösungen angeben [s. besonders die Angaben von BALLING, GERLACH, MATEGCZEK, SCHEIBLER,

POHL, CHANCEL, VIVIEN etc. (421)], sind in Deutschland ausschliesslich die von BRIX und nachher MATEGCZEK und besonders SCHEIBLER (422) gegebenen, und die hierauf basirten aräometrischen Instrumente, welche als BRIX'sche Saccharimeter bekannt sind, in Gebrauch (Fig. 10).

Lösungen von folgenden Graden nach BRIX, d. h. folgenden Procenten an Zucker	besitzen bei 17½° C. folgendes auf Wasser von 17½° C. sich beziehendes spec. Gew.
5	1·01970
10	1·04014
15	1·06133
20	1·08329
25	1·10607
30	1·12967
35	1·15411
40	1·17943
45	1·20565
50	1·23278
55	1·26086
60	1·28989
65	1·31989
70	1·35088
75	1·38287
80	1·41586
85	1·44986
90	1·48486

Mittelst besonderer Tabellen kann man die Concentration von Zuckerlösungen aus dem specifischen Gewicht ermitteln, auch wenn letzteres nicht gerade bei 17½°C. genommen wurde.

Zuckerlösungen zeigen um so höhere Siedepunkte, je concentrirter sie sind, so sieden 80proc. Lösungen nach GERLACH (418) bei 112°, 90·8proc. bei 130°.

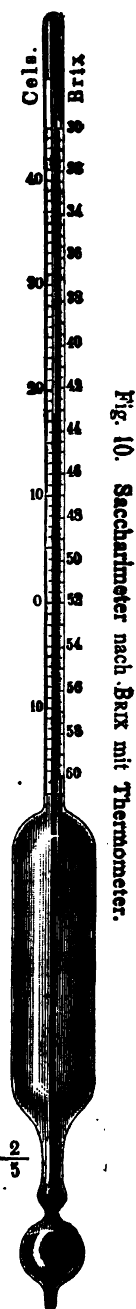


Fig. 10. Saccharimeter nach BRIX mit Thermometer.

Sind die Lösungen frei von sonstigen Beimengungen, so krystallisirt der Zucker schnell, sehr langsam aber aus unreinen Lösungen, indem sehr leicht übersättigte Lösungen entstehen. Durch gelinde Wärme, welche die Zähigkeit der betreffenden Lösungen vermindert, wird das Krystallisiren meist beschleunigt. Siehe über Krystallisation in bewegten Lösungen [Wolf (1108)].

Zahlreiche Arbeiten sind über den Einfluss der verschiedensten Stoffe, besonders von Salzen, auf die Abscheidung des Zuckers aus Lösungen ausgeführt, sie haben gezeigt, dass die meisten Stoffe das Gelöstbleiben grösserer Mengen von Zucker, als es in reinem Wasser der Fall ist, bewirken, so dass eine grössere Menge zuckerreicher Mutterlauge oder »Melasse« entsteht, diese Stoffe sind somit »Melassebilder«. Hier nehmen kohlensaure und salpetersaure Alkalien, Chlorcalcium, Chlormagnesium hervorragende Stellung ein, indem 1 Thl. K_2CO_3 3·5 Thle. Zucker, 1 Thl. $NaNO_3$ 6·5 Thle. Zucker, 1 Thl. $MgCl_2$ gar 17 Thle. Zucker am Krystallisiren hindert (423).

Aehnlich wirken organische Stoffe verschiedenster Art, besonders schwer krystallisirende wie Invertzucker, oder gallertartige Beschaffenheit zeigende wie Metapectinsäure, ferner amorphe Salze etc.

Ausser den in Wasser leicht löslichen Substanzen lösen sich manche in Wasser schwer auflösliche Stoffe ziemlich leicht in Zuckerlösungen, so schwefelsaurer Kalk, ferner Magnesia und Aetzkalk, letzterer unter Bildung von Calciumsaccharat, so hält Zucker auch Eisenoxyd, Kupferoxyd und andere Metalloxyde, ferner sonst unlösliche Phosphate in Lösung, wenn man diese Stoffe, wie z. B. durch Zusatz von Eisenchlorid oder Kupfervitriol und überschüssigem Kali, in Zuckerlösung erzeugt.

Auch in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Glycerin (424) löst sich der Zucker reichlich, falls ziemlich viel Wasser zugegen ist, wenig dagegen in concentrirten Alkoholen, so dass man den Zucker mit absolutem

Alkohol ausfällen kann, nicht ganz absoluter Alkohol fällt den Zucker nur langsam.

Optisches Verhalten.

a) Drehungsvermögen für das polarisirte Licht.

Zucker ist nicht in krystallisirter Form, wohl aber in Lösung und auch in geschmolzen gewesener amorpher Form optisch activ, und zwar dreht er das polarisirte Licht stark rechts. Aeltere Angaben s. (423a).

Die spec. Drehung oder $(\alpha)_D$ ist für die Lösungen bis 25% Gehalt nahe gleich 66·5° und lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

$(\alpha)_D = 66{\cdot}386 + 0{\cdot}015035\,P - 0{\cdot}0003986\,P_2$ (424a), worin P den Procentgehalt an Zucker ausdrückt.

$(\alpha)_D = 64.156 + 0{\cdot}051596\,q - 0{\cdot}00028052\,q_2$ (425), worin q den Procentgehalt an Wasser ausdrückt. S. ferner (1160).

Hiernach ist bei sehr concentrirten Lösungen $(\alpha)_D$ geringer und fällt für (hypothetische) 100proc. Lösungen auf nahe 64°. Sehr verdünnte Lösungen 0·2—1% drehen vielleicht ebenfalls etwas weniger [$(\alpha)_D = 65—66°$] (425a).

Temperaturveränderungen sind von sehr geringem Einfluss (1158).

Die spec. Drehung ist auf gewöhnliches gelbes Licht bezogen grösser, und früher fand man meist für $(\alpha)_j = 73°$ angegeben, dies ist natürlich je nach der angewandten Lichtquelle (ob Tages-, Sonnen-, Lampen-, Gaslicht) sehr verschieden, und das Verhältniss $(\alpha)_D : (\alpha)_j$ lässt sich nicht durch eine constante Zahl ausdrücken (426).

In Mischungen von resp. Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton und Wasser gelöst, dreht der Zucker um ein geringes stärker als in wässriger Lösung, $(\alpha)_D$ ist nämlich resp. = 66·83°, 68·63°, 67·40° (427). In verdünnten alkoholischen Lösungen ist dies unmerklich.

Durch Schmelzen und Erstarren durchsichtig erhaltener amorpher Zucker ist optisch activ, doch ist $(\alpha)_D$ wegen der beim Schmelzen nicht zu vermeidenden Zer-

setzung stets geringer als 66°, so fanden BIOT, sowie HESSE 46°, TOLLENS 48°, und nach längerem Schmelzen sind 35° oder gar 26° gefunden.

Die obigen Zahlen, welche die Grundlagen der optischen Saccharimetrie sind, werden nicht unbedeutend durch die Gegenwart anderer für sich optisch inactiver Stoffe beeinflusst, wenn letztere sich in der Zuckerlösung finden. So vermindern Alkalien und Erdalkalien die specifische Drehung des Zuckers recht bedeutend. TH. THOMSON (428) fand, dass bei Gegenwart einiger Mol. Natriumhydroxyd auf 1 Mol. Rohrzucker in sehr conc. Lösung (oder mehr NaOH in verdünnterer Lösung) $(\alpha)_D$ auf 56·8° sinkt, und Beobachtungen von SOSTMANN, BODENBENDER, PELLET, HESSE, MUNTZ u. A. (429) geben an, wie die Drehung eines Gewichtstheiles Zucker in Lösungen verschiedener Concentration durch einen Gewichtstheil Natron, Kali, Kalk etc. beeinflusst wird. Aehnlichen Einfluss haben verschiedene Salze, besonders Kalium- und Natriumcarbonat.

Bleiessig zeigt fast keinen Einfluss, Ammoniak erhöht dagegen nach OST (430) die Polarisation merklich, falls gegen 16§ NH_3 oder mehr vorhanden sind.

Die Dispersion der Farben ist beim Rohrzucker ähnlich derjenigen des Quarzes, so dass die Rechtsdrehung des Zuckers durch mehr oder weniger dicke Schichten linksdrehenden Quarzes aufgehoben wird (s. u.), ohne dass irgend erhebliche Färbung bleibt.

b) Brechungsvermögen.

Die Brechungscoëfficienten wässriger Zuckerlösungen sind von OBERMEYER (431) für 7 Linien des Spectrums bestimmt [s. a. KANONNIKOFF (1159)].

Verhalten des Zuckers beim Erhitzen.

Ganz trockener Zucker soll sich bei 100° nicht verändern, doch färbt er sich leicht.

Vorsichtig erhitzt, schmilzt Rohzucker bei gegen 160° und erstarrt darauf zu einem amorphen, in der Ruhe all-

mählich, aber beim Durcharbeiten schnell unter Erwärmung krystallinisch werdenden Glase. Erhitzt man höher, so tritt Färbung auf, und die erstarrte Masse bleibt lange glasig (Bonbons). Der Zucker soll hierbei zu Dextrose und Lävulosan zerfallen (432, 709a), s. a. Saccharid (432). Hierbei bildet sich etwas Furfurol (436).

Bei stärkerem Erhitzen bräunt sich die Masse und bildet u. a. Caramel (s. u.), bald entweichen Gase und z. Th. condensirbare Produkte, und schliesslich bleibt ca. $\frac{1}{3}$ des Zuckers an Kohle zurück, welche bei Luftzutritt verbrennt.

In den Gasen sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Aethylen, Acetylen nachgewiesen (434). Das Destillat trennt sich in einen wässrigen und einen öligen Antheil, ausser Wasser sind Aceton (435), Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Aldehyd, Furfurol (434, 436), Acrolein, Benzaldehyd und wohl noch manche andere pyrogene Substanzen vorhanden.

Aus dem mässig stark erhitzt gewesenen, gebräunten Zucker lässt sich mit Wasser und Alkohol tiefbraunes (144) Caramel (s. Dextrose) extrahiren, dessen Einzelbestandtheile nach Gelis (437), Völckel, Peligot (145), Pohl, Maumené, Schiff (438) die Zusammensetzung des Zuckers, von welchem mehr oder weniger H_2O abgespalten ist, zeigen, z. B. werden die Formeln $C_{12}H_{18}O_9$, $C_{12}H_{16}O_8$, $C_{24}H_{26}O_{13}$ u. s. w. gegeben.

Diese Stoffe sollen durch Diffusion sich theilweise trennen lassen (437a).

Gelis (437) unterscheidet sie als

Caramelan, $C_{12}H_{18}O_9$. In Wasser und Alkohol löslich.

Caramelen, $C_{36}H_{48}O_{24}$, H_2O.

Caramelin, $C_{96}H_{100}O_{50}$, H_2O. In Alkohol unlöslich.

(Alte Formeln von Gelis $C_{12}H_9O_9$; $C_{36}H_{24}O_{24}$, HO; $C_{96}H_{50}O_{50}$, HO.)

Die Caramelproducte geben mit Baryt, sowie neutralem und basischem Bleiacetat amorphe Nieder-

schläge, welche zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzt worden sind (437).

Sie reduciren mehr oder weniger Metallsalzlösungen.

Neben diesen Produkten, und von ihnen durch Behandlung mit absolutem Alkohol annähernd zu trennen, ist das von Reichenbach (146) aus den verschiedensten Kohlenhydraten durch Rösten erhaltene Assamar (*assare* braten, *amarus* bitter) vorhanden (433). Es ist wie die vorigen amorph, gelbbraun, schmeckt bitter, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether und reducirt Metallsalzlösungen.

Wie die ihm zugeschriebene Formel $C_{20}H_{22}O_{11}$ zeigt, unterscheidet es sich von dem Zucker durch Mindergehalt von Wasser. Ob es sich in Dextrose zurückverwandeln lässt, ist zweifelhaft, s. Pohl (145).

Alle diese Produkte verdienen neue Untersuchungen.

Nach Schiff (438) verbindet sich Caramel mit Anilin unter Wasserabspaltung.

Mit Chlor liefert Caramel eine amorphe chlorhaltige Säure, s. v. Wachtel (439).

Caramel wird als unschädliches Färbemittel für Getränke industriell benutzt.

c) Verhalten des Rohrzuckers gegen Wasser.

Sind beim Erhitzen des Zuckers auch nur Spuren von Feuchtigkeit zugegen, so tritt leicht Zersetzung ein.

In der Kälte bleiben neutrale Rohrzuckerlösungen am Lichte sowohl, als im Dunkeln ganz unzersetzt, falls die Lösungen sterilisirt, d. h. frei von Organismen und Fermenten sind (440).

Ohne besondere Vorsichtsmassregeln hergestellte Lösungen von Rohrzucker in Wasser verlieren dagegen allmählich an Rechtsdrehung und werden linksdrehend, aber gleichzeitig entwickeln sich Schimmel und andere Organismen (441). Sind Spuren Quecksilberchlorid oder Kreosot zugesetzt, so findet weder Schimmelbildung

noch Veränderung des Zuckers statt. Ueber die sehr unbedeutende Wirkung verschiedener Salze s. (441).

Beim Erwärmen von Zuckerlösungen auf 70° scheint kaum Zersetzung einzutreten, bei 100° dagegen tritt schon in einer halben Stunde etwas Reductionskraft auf, und allmählich wird unter zunehmender Säuerung aller Rohrzucker unter Bildung von reducirenden Glycosen zersetzt (442).

Diese Glycosen sind nach MORIN (442) u. A. inactiv, nach SOUBEYRAN, HORSIN-DEON (443), GUNNING (1130) u. A. aber sind sie Invertzucker, und es tritt somit Linksdrehung auf, diese geht jedoch bei weiterem Erhitzen, indem die Lävulose sich zersetzt, wieder in Rechtsdrehung über. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° tritt dies schon in 6 Stunden vollständig ein. Bei 160° scheidet sich Huminsubstanz ab und entstehen Ameisensäure (444) und anderes. Bei 200° entsteht u. a. Brenzkatechin (445).

Diese Zersetzlichkeit des Rohrzuckers ist die Ursache, dass man beim Abdampfen von Zuckerlösungen die Temperatur durch Arbeiten im Vacuum möglichst niedrig halten muss, und dass man trotzdem stets gewisse Verluste erleidet, wie besonders v. LIPPMANN (446) nachgewiesen hat.

d) Verhalten beim Oxydiren.

Gewöhnlicher Sauerstoff oxydirt den Zucker nicht.

Dagegen wird letzterer oxydirt, wenn Platinmohr zugegen ist, oder wenn Ozon wirkt (GORUP-BESANEZ stellt letzteres in Abrede) (447).

Von Oxydationsmitteln wird Rohrzucker z. Thl. schon in der Kälte oder beim Reiben leicht angegriffen und z. Thl. unter Explosion oder Feuererscheinung zersetzt, so von Bleioxyd, chlorsaurem Kalium, Chlorkalk, chlorsaurem Kalium mit Schwefelsäure, so dass Mischungen von Zucker mit solchen Substanzen als »weisses Schiesspulver« bekannt sind (Vorlesungsversuch des Entzündens von Gemengen von Zucker und chlorsaurem Kalium mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure).

Auch in wässriger Lösung oxydiren diese Substanzen, sowie manche andere, wie besonders Chromsäure, Jodsäure und Salpetersäure den Zucker, ferner ammonalkalische Silberlösung bei sehr langem Stehen oder Erwärmen (448). Alkalische Kupferlösung (FEHLING'sche Lösung), alkalische Quecksilber- und Wismuthlösungen werden von Rohrzucker nur bei langem Kochen spurenweise reducirt [s. o. (1164)]. Wohl aber werden manche neutrale oder sauer reagirenden Metallsalze oder -Oxyde reducirt, wie Quecksilberoxyd und einige Quecksilbersalze, Silbersalze, Gold- und Platinsalze, Eisenchlorid, Zinnchlorid etc.

Salpetersäure mässiger Concentration wirkt erst invertirend (s. u.), dann oxydirend, es entweichen gelbe Dämpfe mit Stickoxyd, Kohlensäure, Blausäure etc., und es bleibt je nach der Art der Einwirkung Zuckersäure, Kassonsäure, $C_6H_8O_7$ [SIEWERT und HEINTZ (476)] (s. a. Sorbose und Aposorbinsäure), Weinsäure, Glycolsäure, Oxalsäure in wechselnder Menge zurück (177). Wenn man die Salpetersäure nicht stärker als vom spec. Gew. 1·25—1·30 wählt und unterhalb 50—70° arbeitet, entsteht viel Zuckersäure und wenig oder kaum Oxalsäure (476, 1103). Rauchende Salpetersäure und ein Gemenge dieser mit Schwefelsäure bildet Rohrzuckernitrat als zähe, verpuffungsfähige Masse (477). Mit sehr concentrirter Salpetersäure kann Entzündung eintreten (478).

Uebermangansäure oxydirt in saurer Lösung den Zucker, indem nach MAUMENÉ (479) eine Reihe neuer Säuren (Hexepinsäure, Trijieninsäure) entstehen soll, nach BRUNNER (480) und HEYER (480a) sind es indessen nur Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Kohlensäure. Ebenso wirkt Chromsäure (480a).

Chlorzink zersetzt nach v. LIPPMANN (449) geschmolzenen Zucker und bildet neben vielen anderen Produkten Hexamethylbenzol, vielleicht aus den zuerst gebildeten acetonartigen Stoffen.

Chlor und Brom wirken zersetzend; lässt man nachher Silberoxyd oder auch Bleioxyd einwirken, so erhält man Glyconsäure (450). GRIESSHAMMER's Isoglyconsäure (451) scheint Glyconsäure zu sein (452).

Auch Jod wirkt zersetzend und bildet mit kohlensaurem Kalium wenig Jodoform (453), Chlorkalk ebenfalls (450). Hierbei soll u. a. Pectinsäure entstehen.

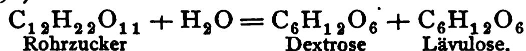
Die Chloride des Phosphors wirken in der Wärme ein, doch sind keine bestimmten Derivate aus der verkohlten Masse isolirt worden.

e) Wirkung von Säuren. Inversion. Lävulinsäurebildung.

Concentrirte Schwefelsäure schwärzt Rohrzucker sehr bald, indem Huminstoffe sich als kohlige Massen ausscheiden und beim Erwärmen Kohlensäure, Kohlenoxyd etc. entweichen. Ueber einen hierbei auftretenden, in Wasser löslichen, chininartig blau fluorescirenden Stoff s. (455).

Salzsäuregas schwärzt ebenfalls.

Mit verdünnten Säuren nimmt Zucker in der Kälte langsam, in der Wärme schnell Wasser auf und verwandelt sich in ein Gemenge gleicher Moleküle Dextrose und Lävulose, welches nicht mehr wie Rohrzucker nach rechts, sondern nach links, also umgekehrt dreht und deshalb Invertzucker genannt wird (s. o. pag. 91):



$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Zahlreich sind die hierüber erschienenen Arbeiten (456). Hier möge die Angabe genügen, dass die Inversion um so schneller stattfindet, je stärker und concentrirter die Säuren sind. So wirken flüchtige organische Säuren sehr schwach, Weinsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure stärker, Schwefelsäure und besonders Salzsäure und Salpetersäure sehr stark (457). Nach OSTWALD (458) steht diese Inversionskraft der Säuren in

genauer Beziehung zur Affinitätsenergie der letzteren. S. auch KORAL (458a), URECH.

Bei 0° oder bei gewöhnlicher Temperatur findet die Inversion langsam statt. Die bei der Inversion wirkenden Gesetze haben DUBRUNFAUT, FREMY, LÖWENTHAL und LENSSEN (459) sowie neuerdings besonders URECH (460) studirt.

Auch Kohlensäure bewirkt nach v. LIPPMANN (461) langsam Inversion, schneller unter Druck oder beim Erwärmen. Schweflige Säure invertirt sehr langsam in der Kälte und bei Gegenwart von Salzen organischer Säuren, stärker in der Wärme (462). Noch schwächer wirkt saures schwefligsaures Calcium. Die conservirende und entfärbende Eigenschaft der schwefligen Säure und der Sulfite kann man in der Zuckerbereitung ohne Schaden benutzen, s. z. B. MELSENS (475), pag. 114.

Erhitzt man etwas zu lange oder zu stark mit den Säuren, so erleidet der Invertzucker, d. h. besonders die Lävulose desselben, weitere Zersetzung und färbt sich gelb oder braun. Will man deshalb farblose Invertzuckerlösungen haben, muss man gewisse Bedingungen einhalten, welche u. A. von NICOL (463) und von CLERGET (464) gegeben sind. Nach NICOL löst man 1·25 Grm. Rohrzucker in Wasser zu 200 Cbcm., setzt 10 Tropfen Salzsäure von 1·11 spec. Gew. zu und erwärmt eine halbe Stunde auf 100°. Nach CLERGET (s. a. BITTMANN und REICHARDT sowie CREYDT) setzt man zu 50 Cbcm. Zuckerlösung 5 Cbcm. rauchende Salzsäure und erwärmt 10 Minuten auf 68° C. (s. Invertzucker).

Zahlreiche andere, besonders sauer reagirende Stoffe, speciell Metallsalze, bewirken Inversion. Ebenso verschiedene Fermente (s. Handwörterbuch, IV. Bd., pag. 102), besonders das Invertin der Hefe ist wirksam, ferner andere Organismen; verschiedene Gährung der Glycosen erregende Mucor-Arten *(Mucor circinelloïdes)* dagegen invertiren den Zucker nicht (465), jedoch mehrere

Fermente des Thierkörpers wie Bienenferment, saurer Magensaft etc., Pankreas hingegen ist unwirksam (466).

Beim Invertiren tritt Contraction (z. B. bei einer 25 proc. Lösung von 1·00000 auf 0·99462) ein.

Erhitzt man den Zucker energischer mit Säuren, so scheidet er bald Huminsubstanz (469) ab, zugleich entstehen Ameisensäure, Lävulinsäure [TOLLENS und v. GROTE (470), CONRAD] und geringe Mengen von aldehydartigen Substanzen [TOLLENS (471), SESTINI (472)]. Hierbei wirkt die Salzsäure viel energischer, als die Schwefelsäure. Quantitative Untersuchungen über diese Zersetzungen haben CONRAD und GUTHZEIT (473) angestellt. Es sind die anfangs entstandenen Glycosen, welche hierbei zersetzt werden, zuerst wird die Lävulose angegriffen, nachher, besonders mit Salzsäure, auch die Dextrose.

Die Huminsubstanzen sind von CONRAD und GUTHZEIT und besonders von SESTINI (472) genauer untersucht. Letzterer unterscheidet mehrere Stoffe darin und hat u. a. mit Chlor Derivate hergestellt.

Ist Phenol gegenwärtig, so tritt dies mit der Huminsubstanz zur pechartigen Masse zusammen [TOLLENS (474)].

Mit Salzsäure oder Schwefelsäure und aromatischen Alkoholen etc. giebt Zucker verschiedene Farbenreactionen (s. u.).

Auch Arsensäure wirkt zersetzend und Färbung bildend (481). Ebenso Osmiumsäure, Vanadinsäure, welche hierbei z. Thl. reducirt werden, und Oxalsäure (482).

f) Wirkung von alkalischen Substanzen.

Kalium und Natrium zersetzen den Rohrzucker beim Erhitzen.

Natriumamalgam scheint ohne Einfluss auf Zuckerlösungen zu sein.

Verdünnte Alkalilauge ist bei kurzem Aufkochen ohne Wirkung, bei lange dauerndem Erhitzen dagegen wirkt sie nach MICHAELIS (483) u. A. zersetzend, ähnlich

auch kohlensaures Kali, nach neueren Untersuchungen (485) dagegen tritt mit verdünnter Kalilauge keine Veränderung ein.

Mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser erhitzt, entwickelt Rohrzucker Wasserstoff und bildet Kohlensäure, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure (Propionsäure?) und schliesslich Oxalsäure (GAY-LUSSAC, GOTTLIEB) (486).

Beim Erhitzen mit Kali (487) oder Baryt und wenig Wasser tritt nach SCHÜTZENBERGER (488) reichliche Milchsäurebildung (60% des Zuckers) ein, bei Gegenwart von viel Wasser wirken die alkalischen Erden nicht zersetzend.

Kalkmilch ist selbst beim Aufkochen ohne sichtbare Wirkung auf Zuckerlösungen, doch bringt tagelanges Erhitzen erhebliche Zersetzung hervor (1119). Bei trockner Destillation von 1 Thl. Zucker mit 3—8 Thln. Kalk entstehen neben viel Gasen flüchtige Produkte, welche hauptsächlich Aceton und ketonartige Stoffe, Metaceton, $C_6H_{10}O$, und Isophoron, $C_9H_{14}O$, enthalten [FREMY, GOTTLIEB, LIÈS-BODARD, BENEDICT, PINNER (489, 486)].

Im Rückstande vom Destilliren mit Kalk ist eine nicht näher charakterisirte Säure, $C_6H_{10}O_5$, enthalten (489a).

Strontian wirkt in wässriger Lösung ebensowenig zersetzend auf Zucker wie Kalk (s. Saccharate).

Ammoniakgas wirkt bei 150° auf Zucker ein und bildet braune, amorphe Produkte, welche mit Alkali kein Ammoniak entwickeln (490). Aehnlich wirken Ammoniaklösungen bei langem Stehen oder beim Erhitzen auf 150°. Die Produkte halten 18—20% Stickstoff (491).

Bei gewöhnlicher Temperatur wird Ammoniak absorbirt, dunstet jedoch allmählich zum grössten Theil wieder fort (172a).

Aethylbromür und Kali sollen bei tagelangem Erhitzen Aethylglycose (Diäthylglycosan?), $C_{10}H_{18}O_5$, liefern, ein bitteres, in Wasser fast unlösliches Oel (492).

g) Gährungserscheinungen.

Rohrzucker ist der Alkohol-, Milchsäure-, Mannit- und Schleim-Gährung fähig.

Zwar wohl nicht als solcher, sondern, nachdem er invertirt, d. h. in Dextrose und Lävulose umgewandelt ist, welche »Inversion« durch die betreffenden Gährungsorganismen ausgeführt wird.

S. über Gährungserscheinungen, Gährungsprodukte, Gährungsfermente u. s. w. Handwörterb. IV, pag. 279 ff.

Bei Gegenwart von Kalk gährt Rübensaft nicht, und kalkhaltiger Rübensaft hält sich lange unverändert (488a, 493), so dass man ihn aufspeichern oder wie in französischen und belgischen Fabriken von einzelnen kleinen Saftgewinnungsfabriken durch Röhrenleitungen zur weiteren Verarbeitung in eine Centralfabrik befördern kann.

h) Ueber das Verhalten des Rohrzuckers gegen die Einwirkung von Elektricität, s. LANDOLT (439a).

Verbindungen des Rohrzuckers.

a) mit Basen. Saccharate.

Rohrzucker-Kali, $C_{12}H_{21}O_{11}K$.

Rohrzucker-Natron, $C_{12}H_{21}O_{11}Na$, werden nach PFEIFFER und TOLLENS (496), SOUBEYRAN (494) und BRENDECKE (495) aus mit Kali resp. Natron vermischter Zuckerlösung mit Alkohol als halbflüssige, mit neuem Alkohol fest, zuletzt hart werdende Massen gefällt. Stark alkalisch, in Wasser sehr leicht löslich, durch Kohlensäure sofort zersetzbar.

Baryumsaccharate, $C_{12}H_{22}O_{11}$, BaO.

Entsteht beim Zusammenbringen der in wenig Wasser gelösten Bestandtheile (494, 495, 497) und krystallisirt aus einer warmen Lösung in glänzenden Blättchen, Schuppen oder Nadeln, welche in 47·6 Thln. Wasser von 15° und 43·5 Thle. Wasser von 100° löslich sind und wie alle Saccharate durch Kohlensäure in Carbonat und freien Zucker zerlegt werden (DUBRUNFAUT).

BRENDECKE beschreibt weiter ein Saccharat mit halb so viel Baryt.

Strontiumsaccharate. Es sind mit Sicherheit das Monostrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, SrO, und das Distrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 2SrO (498) bekannt. Letzteres scheidet sich in schwerem körnigen Zustande ab, wenn man in siedende Zucker-

lösungen (s. o. Melasse-Entzuckerung) auf je 1 Mol. Zucker, 2—3 Mol. Strontiumhydroxyd einträgt. Es ist in kochendem, Strontian haltendem Wasser schwer löslich, wird nach SCHEIBLER (499) von kaltem Wasser in auskrystallisirendes Strontiumhydroxyd und eine Lösung von Zucker und Monostrontiumsaccharat zerlegt.

Das Monostrontiumsaccharat krystallisirt aus einer Lösung der Bestandtheile, falls man etwas derselben Substanz einbringt, in weichen Krystallen, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $SrO + 5H_2O$ (500).

Calciumsaccharate (501, 502, 193, 503, 504).

Kalk löst sich in beträchtlicher Menge in einer Zuckerlösung zu einer stark alkalischen Flüssigkeit. Erhitzt man diese zum Sieden, so erhält man als gallertartigen Niederschlag

Tricalcium-Saccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $3CaO + 3H_2O$ (502) oder $4H_2O$. Dies ist in wenigstens 200 Thln. heissen Wassers löslich, in kaltem Wasser etwas mehr, in Alkohol fast gar nicht löslich. Trisaccharat in körniger Form erhält man beim Eintragen und Rühren von Kalkpulver in 10proc. Zuckerlösung (s. Melassen-Entzuckerung nach STEFFENS, pag. 120). Auch beim Schütteln schwach alkoholischer Zuckerlösungen mit Kalk.

Dicalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $2CaO + 2H_2O$ und

Monocalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, CaO, erhält man beim Fällen von mit Kalk in entsprechenden Mengen versetzten Zuckerlösungen mittelst Alkohol als gallertartige, z. Thl. etwas körnige Niederschläge, welche sich in kaltem Wasser lösen und beim Kochen z. Thl. in niederfallendes Trisaccharat und freien Zucker (oder Monosaccharat) gespalten werden.

Lässt man dann die Flüssigkeit erkalten, so löst sich das Trisaccharat wieder in dem freien Zucker, (besonders leicht, wenn noch ein Ueberschuss von letzterem vorhanden ist). BENEDIKT (507) erhielt $C_{12}H_{20}CaO_{11}$ durch Fällen einer mit Chlormagnesium versetzten Lösung von Kalk in Zuckerwasser, von welcher die hierdurch gefällte Magnesia abfiltrirt war, mit Alkohol.

v. LIPPMANN (506) erhielt $C_{12}H_{22}O_{11}$, $CaO + 2H_2O$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$, $2CaO$, letzteres in Krystallen.

SOUBEYRAN (507) beschreibt u. a. ein 20% enthaltendes Saccharat, welches, wenn es kein Gemenge mehrerer Verbindungen ist, $(C_{12}H_{22}O_{11})_2$, $3CaO$ sein kann. Ein sechsbasisches Saccharat hat HORSIN-DÉON (1120) erhalten (die betreffenden Formeln sind etwas unklar).

Alle diese Saccharate werden durch Kohlensäure in Calciumcarbonat, welches ausfällt und abfiltrirt werden kann, und freien Zucker zerlegt.

Nach BOIVIN und LOISEAU (509) existiren Verbindungen von Calciumsaccharat mit Calciumcarbonat, ferner soll ein Theil des Kalkes durch Alkalien vertretbar sein. Nach BARRESWILL löst Zuckerkalk etwas kohlensaures Calcium.

Trockener Zuckerkalk zersetzt sich beim längeren Lagern unter Zerstörung des Zuckers (über die Haltbarkeit von kalkhaltigen Zuckerlösungen s. o.).

Ob Magnesiumsaccharate existiren, ist ungewiss, BENEDICT (505) stellt es in Abrede. S. u. a. HARPERATH (508a).

Blei-Saccharate.

Zuckerlösung wird durch Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak, hierbei entsteht

Tribleisaccharat, $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$ (509), ferner existirt

Das Dibleisaccharat, $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$ (510).

Bleioxyd fällt nach DUBRUNFAUT (510) aus Zuckerlösungen beim Digeriren Nädelchen von Dibleisaccharat.

Eisensaccharat.

Eisen, sowie Eisenoxydhydrat lösen sich etwas in Zuckerlösung und leicht, falls zugleich Alkali zugegen ist. Versetzt man Eisenchlorid mit Alkali, so löst sich bei Gegenwart von Zucker der erst entstandene gallertartige Niederschlag im Ueberschuss von Alkali auf und lässt beim Abdampfen amorphes Saccharat *(Ferrum saccharatum)*. Durch Dialyse kann man das Alkali z. Th. entfernen.

Kupfersaccharat.

Kupfervitriol giebt bei Gegenwart von Zucker mit Alkali blaue, im Ueberschuss lasurblau lösliche Niederschläge.

Aehnlich wie Eisen- und Kupferhydroxyde werden auch andere Metalloxyde bei Gegenwart von Zucker von überschüssigem Alkali in Lösung gehalten (513), phosphorsaures Kupferoxyd u. a. aber nicht.

Verbindungen des Rohrzuckers mit Säuren. Sogen. Nitrosaccharose oder Salpetersäure-Ester, $C_{12}H_{18}O_7(NO_3)_4$, ist oben schon angeführt.

Arsenige Säure bildet die Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot As_2O_3$.

Chlorsulfonsäure liefert (204) ein Gemenge der Chlorsulfonsäuren und Sulfonsäuren der Dextrose und Lävulose.

Acetylverbindungen entstehen beim Erwärmen von Rohr-

zucker mit Essigsäure-Anhydrid (514) und mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natrium (515).

So entstehen

Rohrzucker-Monoacetat, $C_{12}H_{21}O_{10}$, $C_2H_3O_2$ und

Rohrzucker-Tetracetat, $C_{12}H_{18}O_7(C_2H_3O_2)_4$.

Rohrzucker-Hexa-, Hepta-, und Octacetat.

Es sind, mit der eingetretenen Zahl Essigsäuregruppen zunehmend, in Wasser stets weniger, in Alkohol und Aether mehr lösliche Verbindungen, welche durch Erwärmen mit verdünnten Säuren und Alkalien zerlegt werden, dann aber keinen Rohrzucker wieder liefern. Octacetyl-Rohrzucker, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$, bildet nach HERZFELD und NIEDSCHLAG bei 67° schmelzende Nadeln (515 a), welche bitter schmecken (1123).

Mit Benzoylchlorid und Natron liefert Rohrzucker krystallinisches Rohrzucker-Hexabenzoat, $C_{12}H_{16}O_5(C_7H_5O_2)_6$ (516).

Beim Erhitzen von Rohrzucker mit organischen Säuren mancherlei Art entstehen esterartige Verbindungen, welche wahrscheinlich zum grossen Theil der Dextrose oder Lävulose zugerechnet werden müssen (517).

Verbindungen mit Salzen.

Hier mögen die Verbindungen mit Kochsalz und mit Borax angeführt werden. Erstere ist krystallisirt, $C_{12}H_{22}O_{11}$, NaCl (518), letztere gummiartig (519). Ferner existiren Verbindungen mit Jodnatrium, Chlorkalium, Kupfersalzen, Quecksilbersalzen etc.

Reactionen des Rohrzuckers.

a) Rechtsdrehung der Ebene des polarisirten Lichtes, Inversion mit Säuren.

b) Gährfähigkeit mit Hefe.

c) Indifferenz gegen FEHLING'sche Lösung (1164), Wismuthnitrat etc.

d) Indifferenz gegen Kali oder Natron.

e) Nach dem Invertiren (durch gelindes Erwärmen mit etwas Salzsäure) findet Reduction von FEHLING'scher Lösung und Gelbfärbung mit Alkali statt.

f) Concentrirte Schwefelsäure schwärzt sofort.

g) Phenylhydrazin.

Mit FISCHER's Reagens (259) wird nach 30—40 Minuten Phenyl-Glycosazon abgeschieden (s. Dextrose, pag. 58).

h) Mengt man Rohrzuckerlösungen mit etwas einer alkoholischen Lösung von α-Naphtol oder Thymol, Phloroglucin, Resorcin und dann mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, so zeigen sich violette oder rothe Farbenreactionen, indem die entstehende Huminsubstanz mit den Phenolen in Action tritt: IHL (253), MOLISCH (254), s. a. (474, 1105).

Auch mit Diphenylamin, Alkohol und Säuren treten rothe und blaue Farbenreactionen ein (1123). S. ferner einige weitere Reactionen (520), s. a. HESSE's Reaction mit Morphin (1114).

Ohne Abscheidung in Substanz und quantitative Untersuchung der letzteren ist schwer ein richtiges Urtheil darüber zu erhalten, ob wirklich Rohrzucker oder aber eine andere ihm ähnliche Zuckerart vorhanden ist.

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers.

a) Durch Polarisation (521).

Mit Benutzung der oben angegebenen Zahlen der specifischen Drehung in LAURENT's Apparat s. o. In der Fabrikpraxis besonders sind Apparate verbreitet, welche bei Abwägung bestimmter Mengen Rohsubstanz direkt den Procentgehalt abzulesen gestatten. Es sind dies die nach SOLEIL'schem Prinzip von VENTZKE und besonders SCHEIBLER construirten Farben-Quarzkeil-Apparate (Fig. 11) und der sehr empfehlenswerthe von SCHMIDT und HÄNSCH mit JELLET-CORNU'schem Prisma hergestellte Quarzkeil-Halbschattenapparat (526a) (Fig. 12).

26·048 Grm. (das Normal-Gewicht) an Rohzucker oder zuckerhaltiger Substanz werden abgewogen, zu 100 Cbcm. gelöst, filtrirt und in 2 Dm. langer Röhre polarisirt; ist der Zucker rein, muss man zufolge der Construction der Apparate die Skala um 100 Theilstriche verschieben, um durch den an der Skala befestigten Quarzkeil Tilgung der Drehung des Rohrzuckers und den Anfangszustand der Apparate, d. h. Gleichheit



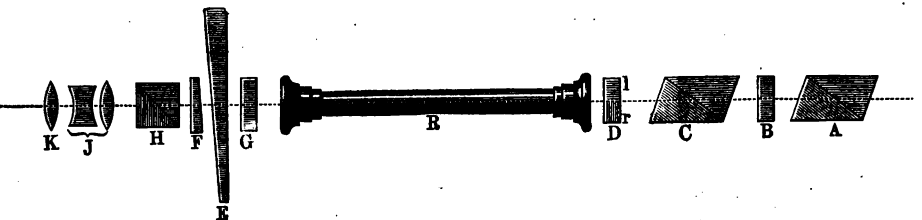


Fig. 11.

Zucker-Polarisations-Apparat nach SOLEIL-VENTZKE-SCHEIBLER. Oben: Aeussere Ansicht. *I* **Beobachtungsfernrohr.** *K* Scalenbeobachtungsrohr, *s* Spiegel über der Scala. *M* Knopf zum Einstellen der **Farbengleichheit.** *L* **Knopf** zum Compensiren der Farben. *R* Rohr mit Zuckerlösung. Unten: Schematisch die optisch **wichtigen Theile.** *C* **Polarisirender Nicol.** *H* **Analysirender Nicol.** *D* **Doppelplatte aus rechts- und linksdrehendem Quarz.** *G* **Quarzplatte.** *EF* **Quarzkeile, entgegengesetzt der Platte** *G* **drehend.** *A* **Nicol und** *B* **Quarzplatte des Farben-Compensators.** *IK* **Linsen des Beobachtungs-Fernrohres.**

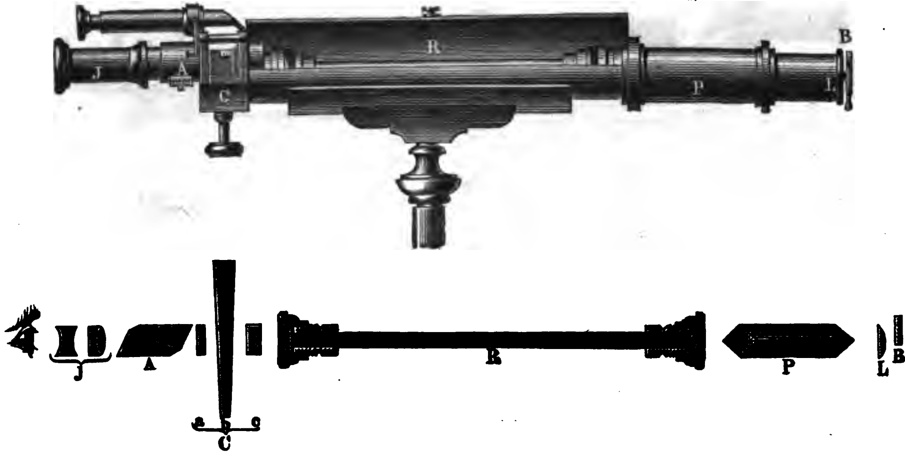


Fig. 12.

Halbschatten-Zuckerpolarisations-Apparat von SCHMIDT und HÄNSCH. Oben: Aeussere Ansicht. *J* Beobachtungsfernrohr, darüber Scalenbeobachtungsrohr mit Spiegel über der Scala. *C* Knopf zum Einstellen der gleichen Beschattung. *R* Rohr mit Zuckerlösung. *B* Vorrichtung zum Beseitigen von Farbenspuren, sie wird jetzt durch eine im Ocular befindliche Platte aus chromsaurem Kalium entbehrlich gemacht. Unten: Schematisch die optisch wichtigen Theile. *P* Polarisirender Nicol besonderer Construction. Die von der Flamme abgewandte Hälfte desselben ist axial in 2 Theile zerschnitten, welche gegeneinander etwas gedreht und in dieser Lage nach dem Abschleifen an einander gekittet sind, so dass die Hauptschnitte der beiden Hälften des Gesichtsfeldes etwas differiren. *A* Analysirender Nicol, jetzt meist ein kurzes, rechtwinkliges, GLAN'sches Prisma. *c* Quarzplatte, *ba* Quarzkeile von *c* entgegengesetzter Drehung. *l* Linsen des Beobachtungsfernrohres eventuell mit Chromat-Platte.

der Farbe oder der Helligkeit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes, zu erlangen.

Für die in Frankreich und Belgien gebräuchlichen ursprünglichen DUBOSQ-SOLEIL'schen Apparate ist das Normalgewicht, welches 100° entspricht, 16·35 Grm. reiner Zucker [s. über andere Zahlen (1163)].

Braucht man die Skala nur um 90, 70, 30 Theilstriche (sogen. Grade) zu verschieben, so sind in der angewendeten Zuckersubstanz neben Wasser und optisch indifferenten Stoffen nur 90, 70, 30 Procente Rohrzucker vorhanden.

1 »Grad« des SOLEIL-VENTZKE-SCHEIBLER'schen Apparates sowie des Halbschattenapparates von SCHMIDT und HÄNSCH ist gleich 0·346 wirklichen Kreisgraden.

1 »Grad« der in Frankreich gebräuchlichen Apparate mit der Skala, wie sie SOLEIL ursprünglich construirt hatte, ist gleich 0·2167 wirklichen Kreisgraden.

Tabellen über die Mengen Zucker, welche je 1 Theilstrich oder »Grad« der verschiedenen Apparate entsprechen, hat MATEGCZEK berechnet (522).

1 Grad der deutschen Apparate zeigt ca. 0·26048 Grm. Rohrzucker in 100 Cbcm. an.

Der Zucker im Rübensaft wird durch Polarisation bestimmt, nachdem man auf 100 Cbcm. Saft 10 Cbcm. Bleiessig zugegeben und filtrirt hat. Mit Berücksichtigung dieser Vermehrung des Volums um $\frac{1}{10}$ kann man dann durch Anwendung der BIOT'schen Formel $(\alpha)_D = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l}$, oder vielmehr des hieraus erhaltenen Ausdruckes $c = \frac{\alpha \cdot 100}{66{\cdot}5 \cdot l}$, den Gehalt in 100 Cbcm. (c nach LANDOLT's Bezeichnung) und durch Division mit dem specifischen Gewichte des Saftes den Procentgehalt finden. Vor Anstellung dieser Rechnung wandelt man die SCHEIBLER'schen oder SOLEIL-schen »Grade« durch Multiplication mit resp. 0·346 oder 0·2167 in Kreisgrade um. Oder aber man benutzt die

Tabellen, welche aus der Ablesung am SCHEIBLER'schen Apparat direkt die Zuckerprocente finden lassen. Solche Tabellen sind u. A. von ZABEL (523), OSWALD und neuerdings mit Berücksichtigung der je nach der Concentration etwas variirenden specifischen Drehung des Rohrzuckers von SCHMITZ (524) gegeben und in den Büchern über Zuckerfabrikation (525) und Zuckeranalyse (526) vorhanden.

Ueber Zuckerbestimmung in Rübenbrei durch die sogen. Alkoholmethoden, s. (3), diese »Alkoholbreimethoden« scheinen die »Saftpolarisation« zu verdrängen.

Wenn neben Rohrzucker andere drehende Substanzen gegenwärtig sind, kann man, falls jene anderen Substanzen von Säure optisch nicht verändert werden, erst das Normalgewicht zu 100 Cbcm. auflösen und polarisiren, dann den Rohrzucker dieser Lösung invertiren, nachher wieder ablesen und aus der durch Inversion bewirkten Differenz oder Minusdrehung auf die gegenwärtig gewesene Menge Rohrzucker schliessen.

CLERGET (334) giebt Tabellen, welche nach folgender Formel berechnet sind:

$$z = \frac{a \cdot 100}{144 - \frac{t}{2}}, \quad \text{bei } 20^\circ = \frac{a \cdot 100}{134},$$

worin z die Zuckerprocente, a die Polarisationsverminderung gegenüber der Ablesung vor der Inversion oder auch die Summe der ursprünglichen Rechtsgrade und der nachherigen Linksgrade, t die Temperatur beim Ablesen ist. TUCHSCHMIDT (346) gab eine sehr ähnliche Formel.

Nach CLERGET's Methode, welche bis heute angewandt wird, setzt man zu 50 Cbcm. Zuckerlösung 5 Cbcm. rauchende Salzsäure und erwärmt im Wasserbade auf 68° C., welche Temperatur man noch 10 Minuten einwirken lässt.

CREYDT (335) fand kürzlich, dass unter Bedingungen der Inversion, wie sie (in geringer Modificirung der CLERGET'schen Methode) REICHARDT und BITTMANN (335) angegeben haben [deutsches Normalgewicht (26·048 Grm.) Zucker

auf 100 Cbcm., Erwärmen von 50 Cbcm. dieser Lösung mit 5 Cbcm. conc. Salzsäure auf 68°, Auffüllen auf 100 Cbcm.], je 100 Grad ursprüngliche Rechtsdrehung bei 20° nicht 134 Graden, sondern 132 Graden Polarisationsverminderung entsprechen, und es ist zu bemerken, dass die ursprünglichen Formeln von CLERGET und TUCHSCHMDT sich auf Lösungen mit den Normalgewichten der französischen Apparate, d. h. 16·35 Grm. Zucker auf 100 Cbcm. beziehen [s. a. GUBBE (339)].

b) Durch FEHLING'sche Lösung nach der Inversion.

Man invertirt am besten nach NICOL's Vorschrift (s. oben Invertzucker), neutralisirt mit kohlensaurem Natron und prüft mit FEHLING'scher Lösung unter Anwendung der bei Invertzucker und Dextrose gegebenen Regeln. Nach SOXHLET (527) entsprechen 100 Cbcm. unverdünnte FEHLING'sche Lösung 0·4941 Grm. Invertzucker oder 0·4694 Grm. Rohrzucker.

MEISSL hat Tafeln zur gewichtsanalytischen Kupferbestimmung gegeben (528). Ueber Complicationen durch Gegenwart verschiedener anderer Zuckerarten neben Rohrzucker s. besonders HERZFELD (529), KJELDAHL (530) u. A., ferner (530).

c) Durch das specifische Gewicht.

Natürlich nur bei reinen Lösungen von Rohrzucker anwendbar (s. o.). Man benutzt das BRIX'sche Saccharimeter (s. pag. 122). Sind neben Rohrzucker andere Kohlenhydrate gegenwärtig, so erfährt man, da diese anderen Stoffe annähernd dieselbe Einwirkung auf die Erhöhung des specifischen Gewichts haben, die Summe von Zucker und anderen Stoffen (Zucker + Nichtzucker oder allgemein Trockensubstanz) in Procenten oder Graden nach BRIX.

d) Andere Methoden.

Man hat versucht, das Brechungsvermögen von Zuckerlösungen mit dem ABBE'schen Refractometer (531) bestimmt, ferner die Tropfengrösse von Zuckerlösungen

(532), die elektrische Leitungsfähigkeit (533) von Zuckerlösungen, die eintretende Contraction (534) von Zuckerlösungen beim Invertiren etc. zu quantitativen Bestimmungen zu benutzen, doch ist keine dieser Methoden zu nennenswerther Anwendung gelangt.

2. Milchzucker.

Lactose. Lactobiose (535) wohl auch einzeln Lactine genannt, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Der alte Name Milchzucker ist allen anderen vorzuziehen.

Möglicherweise ist, nach dem Verhalten zu FEHLING'scher Lösung zu schliessen, wobei 2 Milchzuckergruppen obiger Formel soviel Kupferoxydul reduciren, wie 3 Mol. Dextrose, die verdoppelte Formel $C_{24}H_{44}O_{22} + 2H_2O$ richtiger [T., s. a. HERZFELD (1126)].

In der Milch der Säugethiere und der Menschen und durch Abdampfen der Molken in Krystallen gewinnbar. Seit langer Zeit bekannt [ältere Literatur (536)].

Soll auch im Pflanzenreich in den Früchten des Sapotillier *(Achras Sapota)* von Martinique vorkommen (537).

In der Frauen-, Schaf-, Ziegen-, Kuhmilch sind 3—5%, in der Eselinnenmilch gegen 6%, der Stutenmilch noch etwas mehr Milchzucker (538, 1165).

Gewinnung aus den durch Labwirkung erhaltenen Molken durch Aufkochen, Filtriren und Abdampfen, worauf unreiner Milchzucker krystallisirt, welcher durch Umkrystallisiren in farblosen grossen Krystallen gewonnen wird. Mit Vortheil reinigt man hierbei die Flüssigkeiten durch Zusatz von schwefelsaurer Thonerde und Kreide (539).

In der Milch ist möglicherweise neben dem Milchzucker noch ein anderes Kohlenhydrat vorhanden, worauf Beobachtungen von RITTHAUSEN (540) und von SCHMÖGER (541) deuten, dies ist nach LANDWEHR (542) thierisches Gummi (s. d.).

Der gewöhnliche Milchzucker (Modification α) bildet grosse, rhombische, hemiedrisch ausgebildete Krystalle vom spec. Gew. 1·53—1·54 nach verschiedenen Angaben.

Er löst sich langsam in 6 Thln. kaltem Wasser,

schneller in 2½ Thln. oder weniger kochendem Wasser und krystallisirt z. Th. nur langsam aus, indem theilweise Uebersättigung stattfindet.

Die normale, constante specifische Drehung ist nach SCHMÖGER (543) bei 20° $(\alpha)_D = 52{\cdot}53°$ und wird bis zu 36 Grm. auf 100 Cbcm. nicht durch wachsende Concentration der Flüssigkeit beeinflusst, aber wohl verringert sie sich durch steigende Temperatur.

Gleich nach erfolgter Lösung dreht Milchzucker 8/5 mal stärker (Birotation) als nach 24 Stunden oder nach dem Aufkochen (544).

Löst man Milchzucker in Wasser und dampft auf dem Wasserbade unter Rühren zur Trockne, so bleibt wasserfreier, nicht hygroskopischer Milchzucker (Modification γ), $C_{12}H_{22}O_{11}$, zurück, welcher nicht die normale Drehung und auch nicht Birotation, sondern eine 5/8 mal geringere Drehung (Halbrotation nach SCHMÖGER) zeigt, nach 24 Stunden aber zeigt sich normale Drehung.

Wird fester Milchzucker bei 130° entwässert, so bleibt ein hygroskopisches Anhydrid, welches gleich nach dem Auflösen Birotation, später normale Drehung zeigt (Modification β).

Bei schnellem Eintrocknen kleiner Mengen von Milchzuckerlösung bei 100° in Berührung mit porösen Körpern scheint noch eine andere Modification des Anhydrids zu entstehen, welche gelöst sofort normal dreht (543).

Mit Natron versetzte Milchzuckerlösung dreht weniger als neutrale, gleich concentrirte Lösung (543).

Zahlreiche spec. Gewichtsbestimmungen von Milchzuckerlösungen bestimmten Gehaltes hat SCHMÖGER ausgeführt (545).

Ueber Verbrennungs- und Lösungswärme des Milchzuckers s. o. pag. 28 (55, 56).

a) Verhalten beim Erhitzen.

Bei 130° entwässerter Milchzucker ist noch fast weiss, bei 170—180° färbt er sich unter Wasserverlust und geht

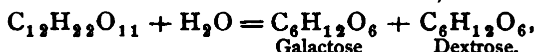
in sogen. Lactocaramel, $C_6H_{10}O_5$ (546) über, eine amorphe braune, leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösliche Substanz, welche mit Bleioxyd und Kupferoxyd Verbindungen liefert.

Bei 203·5° (in kleiner Menge am Thermometer im Luftbade) schmilzt der Milchzucker zur braunen Masse, welche sich beim stärkeren Erhitzen unter Kohleabscheidung weiter zersetzt (546).

b) Verhalten zu Wasser. Lösungen von Milchzucker färben sich im zugeschmolzenen Rohr bei 90—100° und noch mehr bei 180—200°, es bildet sich eine durch Alkohol fällbare Glycose, s. VOHL (547), und ferner neben Kohlensäure und anderen Stoffen wenig Brenzkatechin [HOPPE-SEYLER (548), MUNK (549)].

c) Verhalten zu Säuren. Hydrolyse, sogen. Inversion.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird Milchzucker unter Aufnahme von H_2O umgewandelt, indem Galactose und Dextrose entstehen,



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{Galactose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Dextrose.}}{C_6H_{12}O_6},$$

welche beide abgeschieden sind (550).

Hierbei erhöht sich das Drehungsvermögen [RINDELL (551)], sowie das Reductionsvermögen. Die Hydrolyse verlangt einige Stunden.

Bei stärkerer Einwirkung von Säuren, besonders Salzsäure, entsteht nach RODEWALD und TOLLENS (552) neben Ameisensäure und Humin Lävulinsäure.

Concentrirte Schwefelsäure schwärzt Milchzucker in der Kälte nicht.

Mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht amorphes Milchzucker-Trinitrat und krystallisirtes Milchzucker-Pentanitrat (553).

Organische Säuren sind bei kurzem Erhitzen ohne Einfluss, bei langem Erhitzen bilden sie Esterarten des

Milchzuckers oder aber der Galactose und der Dextrose (554).

d) Oxydation.

Sauerstoff und Ozon sind in der Kälte ohne Einfluss (555). Bei Gegenwart von Platinschwamm wirkt Sauerstoff in der Hitze oxydirend (556). Uebermangansäure in alkalischer Lösung oxydirt leicht (557). Chromsäure bildet u. a. Aldehyd (558).

Salpetersäure invertirt erst und bildet dann aus der Galactose Schleimsäure, aus der Dextrose Zuckersäure (559). Von Schleimsäure erhält man 36—40% des Milchzuckers (560). Erhitzt man länger, so bildet sich Weinsäure, Oxalsäure etc.

Kupferoxyd in alkalischer Lösung wird zu Kupferoxydul reducirt, hierbei entstehen nach BÖDECKER und STRUCKMANN (561) zwei amorphe Säuren, Gallactinsäure, $C_{14}H_{10}O_9$, und Pectolactinsäure, $C_{16}H_{16}O_{12}$, von welchen zahlreiche amorphe Salze beschrieben sind, letztere reducirt FEHLING'sche Lösung noch.

Kupferoxydhydrat liefert u. a. Milchsäure und Glycolsäure (562).

Auch andere leicht reducirbare Metalloxyde wirken oxydirend.

Chlor oder Brom mit Silberoxyd liefern mit Milchzucker Lactonsäure oder besser Galactonsäure (563) (von HLASIWETZ und BARTH zuerst Isodiglycoläthylensäure genannt), $C_6H_{12}O_7$.

Jod und doppelt kohlensaures Natron liefern wenig Jodoform (453).

e) Verhalten zu den Alkalien etc.

Alkalien färben den Milchzucker in Lösung sehr leicht gelb.

Hierbei entstehen neben anderen Stoffen Milchsäure (564) und Brenzkatechin.

Kalk bildet aus Milchzuckerlösung bei längerem Stehen Isosaccharin und Metasaccharin (565).

Ammoniak bildet beim Erhitzen braune, amorphe, stickstoffhaltige Produkte (490).

Anilin wirkt nach R. SACHSSE (566) beim Erhitzen unter Wasserentwicklung ein und bildet 2 Produkte, $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$, welche krystallisirt sind und FEHLING'sche Lösung reduciren.

f) Gährung (s. Handwörterbuch IV, pag. 279).

Milchzucker gährt nur schwierig und langsam (wahrscheinlich gar nicht. STONE und TOLLENS) mit Hefe, nach BERTHELOT (567) gährt er nur nach dem Invertiren, in der Milch erleidet er sehr leicht Milchsäure-Gährung (568). Mit den eigenthümlichen gemengten Kumys- oder Kefirfermenten (569) geht der Milchzucker der Milch leicht in Alkoholgährung über; wie mir scheint, ist in diesen gemischten Fermenten ein den Milchzucker invertirendes vorhanden, welches der ebenfalls darin vorhandenen Hefe das Gährmaterial vorbereitet.

VIETH giebt an, dass Milchzucker durch Spaltpilze rasch in alkoholische Gährung übergeführt wird (1104).

Verbindungen des Milchzuckers.

Ausser den oben angedeuteten Derivaten mit Salpetersäure, organischen Säuren und Anilin sind folgende bekannt:

Chlorsulfonsäure (204) liefert mit wasserfreiem Milchzucker krystallisirtes Dextrose-Tetra-Schwefelsäure-Chlorid, $C_6H_7O(SO_4H)_4Cl$ (s. Dextrose).

Acetate entstehen bei Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natron (570).

Milchzucker-Tetracetat, $C_{12}H_{18}O_7(C_2H_3O_2)_4$, zerfliessliche Körner.

Milchzucker-Hexacetat, $C_{12}H_{16}O_5(C_2H_3O_2)_6$; Krystalle.

Milchzucker-Octacetat, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$, Krystalle von 86° Schmp. (52°) (570). $(\alpha)_D = +31°$.

Letzteres will DEMOLE (46) aus vorher invertirtem Milchzucker erhalten und somit Recomposition des Milchzuckers bewirkt haben. Hiergegen wendet sich BERTHELOT (46), welcher die vorhergegangene vollständige Inversion nicht für bewiesen hält. Nach HERZFELD (1126) liefert Milchzucker-Acetat bei der Zersetzung mit Baryt keinen Milchzucker wieder.

Saccharate.

Milchzucker-Natrium und -Kalium (316), $C_{12}H_{21}O_{11}Na$ und $C_{12}H_{21}O_{11}K$, werden als amorphe, leicht zersetzliche Niederschläge beim Zusammenbringen von alkoholischen Lösungen von Milchzucker und Natron resp. Kali erhalten und ebenfalls durch Fällen der gemengten wässrigen Lösungen mit Alkohol (435).

Milchzucker-Calcium, -Baryum und -Blei haben BRENDECKE u. A. durch Lösen der betreffenden Basen in Milchzuckerlösung und Fällen mit Alkohol gewonnen.

Mit anderen Basen mögen ebenfalls Verbindungen existiren, weil Milchzucker die Fällung von Kupferoxyd, Eisenoxyd u. s. w. durch überschüssiges Alkali verhindert.

Mit Phenylhydrazin (1 Thl. Milchzucker, 1½ Thl. salzsaures Phenylhydrazin, 2 Thle. essigsaures Natron, 30 Thln. Wasser) entsteht bei 1½stündigem Erhitzen die von FISCHER (571) Phenyllactosazon genannte Verbindung $C_{24}H_{32}N_4O_9$, welche sich beim Abkühlen in kugligen Aggregaten von gelben Nadeln abscheidet. Schmp. 200°. In 80—90 Thln. heissem Wasser ist es löslich.

Mit sehr verdünnter Schwefelsäure bildet es das Anhydrid, $C_{24}H_{30}N_4O_8$, welches auch in heissem Wasser fast unlöslich ist und bei 223—224° schmilzt. Ueber Milchzucker-Phenylhydrazin s. (1166).

Reactionen des Milchzuckers.

Die qualitativen Reactionen gegen Natriumhydroxyd, FEHLING'sche Lösung, andere Metallsalzlösungen sind dieselben wie diejenigen der Dextrose, mit Phenylhydrazin nach E. FISCHER (571) geprüft, giebt Milchzucker nicht während der Erhitzung, sondern erst beim Erkalten feine, gelbe Nadeln, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, von 200° Schmp. Zu beachten ist auch die leichte Krystallisirbarkeit des Milchzuckers und die beim Oxydiren mit Salpetersäure entstehende Schleimsäure. Mit Bleizuckerlösung gekocht und dann mit wenig Ammoniak versetzt, giebt Milchzucker erst eine gelbe Farbe, dann entsteht ein kirsch- oder kupferrother Niederschlag (141, 200).

Quantitativer Nachweis.

A. Durch Polarisation.

Auf gewöhnliche Weise mit Anwendung der oben gegebenen Zahlen. Klärung der zu prüfenden Flüssigkeiten ist unumgänglich, aber bei der Milch nicht ganz leicht. HOPPE-SEYLER (572) klärt mit Bleizucker, SCHMÖGER (573) mit Essigsäure und Bleiessig, sowie mit Phosphorwolframsäure, WILEY (574) mit Quecksilbersalzen. Nach SCHMÖGER sind die Resultate etwas wechselnd.

B. Durch FEHLING'sche Lösung.

Auf ganz analoge Weise wie bei Dextrose beschrieben. Wie bei jener sind auch beim Milchzucker von RIGAUD, STÄDELER und KRAUSE, BÖDECKER (561), H. SCHIFF (575), G. KÜHN u. A. verschiedene Mengen Milchzucker als 1 Cbcm. FEHLING'scher Lösung entsprechend angegeben worden, und dies hängt von den Umständen der Titrirung ab.

Genaue Untersuchungen von RODEWALD und TOLLENS (576), sowie SOXHLET (577) haben die Sache geklärt.

Nach RODEWALD und TOLLENS zeigt 1 Cbcm. FEHLING'scher Lösung 6·7 Milligrm., nach SOXHLET (577) 6·756 Milligrm. Milchzucker an, wenn Lösungen bestimmter Zusammensetzung, bestimmter Verdünnung und 4 resp. 6 Minuten langes Kochen angewendet werden. Auch gewichtsanalytische Bestimmung ist zu empfehlen. Hierbei finden ähnliche Erscheinungen wie bei der Maltose statt [s. HERZFELD (1126)]. Ueber Titrirung mit KNAPP's und SACHSSE's Quecksilberlösungen s. SOXHLET (578).

Man kann auch den Milchzucker durch längeres Erhitzen mit Säure invertiren, darauf titriren und die für Dextrose benutzten Zahlen anwenden (576).

3. Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Ptyalose. Nach persönlicher Mittheilung NASSE's ist die ursprünglich aufgestellte »Ptyalose« identisch mit Maltose. Vielleicht ist die Formel eine grössere. HERZFELD (1126).

Wie DUBRUNFAUT (579) fand und von O'SULLIVAN (580), E. SCHULZE (581) u. A. bestätigt worden ist, entsteht aus gequollener Stärke neben verschiedenen Dextrinen bei der Einwirkung von Malz nicht, wie früher geglaubt wurde, Dextrose, sondern Maltose.

Ebenso entsteht Maltose aus Stärke mit anderen Fermenten, so mit dem Ptyalin des Speichels (582, 583), mit Pankreas- und Leberferment. Ebenso aus Glycogen mit den genannten Fermenten (584), indem nur wenig Dextrose in diesen Fällen nachgewiesen ist.

Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärke entsteht vorübergehend Maltose (585).

In rohem Stärkezucker und im Stärkesyrup ist neben Dextrose und Dextrin auch Maltose (586), ebenfalls nach O'SULLIVAN (587) im Malz (1—2%).

SOXHLET (588) und HERZFELD haben genaue Vorschriften zur Darstellung gegeben. Nach letzterem (589) verarbeitet man 1 Kilo Kartoffelstärke zu 10 Liter Kleister und digerirt diesen mit einem filtrirten Aufguss von 200 Grm. Darrmalz in 1 Liter Wasser eine Stunde lang bei 57—60°, filtrirt, verdampft zum dünnen Syrup und erhält durch systematisches Behandeln mit Alkohol, welcher das stets gegenwärtige Dextrin fällt und die Maltose löst, Syrupe, welche allmählich krystallisiren, und aus welchen die Maltose durch Absaugen und Umkrystallisiren rein gewonnen wird, s. a. CUISINIER (589a).

Maltose bildet feine weisse, warzig zusammen gruppirte Nadeln, welche in Wasser, sowie Aethyl- und Methylalkohol leicht löslich sind, in Aethylalkohol jedoch etwas schwerer als Dextrose. Das Krystallwasser entweicht langsam bei 100° im Vacuum (590).

Das specifische Drehungsvermögen ist nach MEISSL (591) $(\alpha)_D = 140{\cdot}375 - 0{\cdot}01837\,P - 0{\cdot}095\,T$, worin P den Procentgehalt, T die Temperatur bedeutet. Die so erhaltene Zahl für 10proc. Lösungen bei 20° oder 138·3° stimmt mit den von SOXHLET u. A. gefundenen Zahlen und einigermaassen auch mit den für $(\alpha)_j$ von z. B.

O'SULLIVAN und BROWN und HERON (592) gefundenen höheren Zahlen (150·4 nach BROWN und HERON), wenn man sie nach 24:21·54 umrechnet.

Gleich nach der Lösung ist die Drehung geringer als 24 Stunden später (sogen. Halbrotation) (591) (s. SCHMÖGER bei Milchzucker). Arbeitet man mit einer 200 Millim. langen Röhre, so ist jeder abgelesene Drehungsgrad bei 17·5° C. = 0·362 Grm. $C_{12}H_{22}O_{11}$ in 100 Cbcm.

Mit Kalk soll Maltose Isosaccharin liefern (s. d.).

Mit Salpetersäure liefert Maltose Zuckersäure, mit Chlor und Silberoxyd Glyconsäure (593), mit Brom und Silberoxyd Glyconsäure [früher Maltonsäure genannt (594)], mit Brom und kohlensaurem Zink ist daneben Zuckersäure erhalten worden (594).

Mit Kupferoxydhydrat verhält sich Maltose wie Dextrose (595), ebenso mit Kali (596).

Maltose gährt mit Hefe leicht und vollständig.

Maltosehydrat liefert mit verdünnter Schwefelsäure 98·3—98·9$\frac{0}{0}$ ihres Gewichtes an Dextrose. Zur Umwandlung erhitzt man am besten 3 Stunden lang mit 3proc. Schwefelsäure (597).

Maltose reducirt FEHLING'sche und analoge Lösungen schwächer als Dextrose, indem sie nur gegen $\frac{2}{3}$ des von Dextrose abgeschiedenen Kupferoxydules oder Kupfers abscheidet. Nach SOXHLET (598) ist 1 Cbcm. FEHLING'sche Lösung = 7·78 Milligrm. Maltoseanhydrid in 1proc. Lösung und = 7·4 Milligrm. Maltoseanhydrid, wenn die FEHLING'sche Lösung verdünnt war. Nach BROWN und HERON giebt Maltoseanhydrid nur 60·8$\frac{0}{0}$ des von der gleichen Menge Dextroseanhydrid reducirten Kupfers, und nach SOXHLET sind 100 Thle. Maltoseanhydrid = ca. 113 Thle. reducirten Kupfers.

Ueber Bestimmung von Maltose in Gemengen mit Dextrose, Dextrin etc., wie sie in Stärkesyrup u. dergl. vorliegen, vergl. SIEBEN (586).

Wird Maltose vor dem Zusammenbringen mit FEH-

LING'scher Lösung mit Säure erhitzt, also invertirt, so reducirt sie ungefähr im Verhältniss 3:5 mehr Kupferoxydul als vorher. Falls man Maltose mit FEHLING'scher Lösung kocht, das reducirte Kupferoxydul abfiltrirt und das Filtrat mit Säure erhitzt, so ist die so erhaltene Flüssigkeit im Stande, aus neuer FEHLING'scher Lösung noch soviel Kupferoxydul zu reduciren, dass dieselbe Menge erhalten wird, welche man bekommt, wenn die Maltose ursprünglich invertirt gewesen ist. Es deutet dies darauf, dass ein Theil der Maltose beim Erhitzen mit FEHLING'scher Lösung in einen nicht reducirenden gummiartigen Körper verwandelt oder aber ein solcher aus Maltose abgespalten wird [HERZFELD (599)], welcher mit Säure wieder reducirend wird.

Essigsaures Kupferoxyd (BARFOED'sches Reagens) wird von Maltose — im Gegensatz zur Dextrose — nicht reducirt (600).

Verbindungen der Maltose.

Maltose-Natrium, $C_{12}H_{21}O_{11}Na$,

Maltose-Calcium, $C_{12}H_{20}O_{11}Ca + H_2O$,

Maltose-Strontium, $C_{12}H_{20}O_{11}Sr + H_2O$ und

Maltose-Baryum, $C_{12}H_{20}O_{11}Ba + H_2O$, sind leicht zersetzlich, amorph und entstehen beim Zusammenbringen von Maltose mit den entsprechenden Basen und Alkohol (589).

Maltose-Acetate.

Das Mono-Acetat, $C_{12}H_{21}O_{10}$, $C_2H_3O_2$, scheint aus Maltose mit Eisessig zu entstehen (593). Das Octo-Acetat, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$, entsteht mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natron (589). Letzteres bildet dünne, in Wasser nicht, in Aether und heissem Alkohol leicht lösliche Säulen von $(\alpha)_D = 81 \cdot 18°$ (589).

Verbindungen mit Chlornatrium, Bromnatrium, Chlorkalium, Borax konnten nicht erhalten werden (589).

Mit Phenylhydrazin (571) entsteht Phenylmaltosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, bei $1\frac{1}{2}$stündigem Erwärmen; es scheidet sich beim Erkalten in gelben, nicht zu Aggregaten vereinigten Nadeln ab, welche bei 206° unter Zer-

setzung schmelzen, es ist in 75 Thln. kochendem Wasser löslich. Ein Anhydrid ist nicht erhalten worden.

Mit γ-Diamidobenzoesäure giebt sie Malto-γ-Diamidobenzoesäure, $C_6H_3 \cdot COOH \cdot (NH)_2 \cdot C_{12}H_{20}O_{10}$; weisse Nädelchen oder Blättchen, welche ein gummiartiges Baryumsalz liefern (222, 1167).

4. Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$.

Mycose. *Saccharum Spermodiae* (WIGGERS).

Eine von WIGGERS (601) und MITSCHERLICH (602) im Mutterkorn (zu 1½ %), von BERTHELOT (603) in der Trehala aus Syrien, von MÜNTZ (602) in verschiedenen Pilzen (z. B. 10 % der Trockensubstanz von *Agar. muscar.)* gefundene Zuckerart, welche durch Extrahiren der betreffenden Substanzen mit Alkohol, Reinigen mit Bleiessig etc. sich in Krystallen gewinnen lässt [(s. a. APPING (604a)]. Trehalose löst sich in 1·7 Thln. Wasser (604a), schwer in stärkerem Alkohol. Trehalose-Hydrat schmilzt bei 100°, entwässerte bei 210°, sie dreht stark rechts. Trehalose-Anhydrid, $(\alpha)_D = 197 \cdot 28°$ (604a), $(\alpha)_j = 199°$ (MITSCHERLICH). $(\alpha)_D =$ ca. 173·3°.

Gegen FEHLING'sche Lösung und Natronlauge ist sie indifferent, nach dem Erhitzen mit Säure wirkt sie ein.

Säure wandelt Trehalose in 5 Stunden, also ziemlich schwierig, um, worauf sie die Reactionen der Glycosen und die Drehung der Dextrose zeigt (603, 605). Nach APPING entstehen hierbei auch stärker als Dextrose drehende Zuckerarten.

Salpetersäure liefert beim Oxydiren keine Schleimsäure. Trehalose ist schwierig oder nicht gährungsfähig.

Ammoniakalischer Bleiessig fällt sie.

Phenylhydrazin wirkt nicht auf Trehalose (606).

5. Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Wurde von BERTHELOT (607) in der Manna von Briançon, einer Ausschwitzung von *Pinus Larix* gefunden und ist von VILLIERS (608) neben etwas Rohrzucker aus einer Manna *(Alhagi Maurorum)* von Indien wiedererhalten. ALEKHIN stellte sie aus Manna von Turkestan her (1148).

Darstellung durch Extrahiren mit Alkohol, Krystallisiren u. s. w.

Harte, glänzende, an der Luft verwitternde Krystalle, welche sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen. Schmp. 140°, 147°.

$(\alpha)j = 94{\cdot}0^\circ$, $(\alpha)_D = 88{\cdot}85^\circ$. Gegen FEHLING'sche Lösung und Natronlauge unempfindlich.

Säuren wandeln in 2 Mol. Glycose, welche wie Dextrose dreht, um.

Concentrirte Säuren wirken verkohlend. Salpetersäure bildet keine Schleimsäure.

Gährt mit Hefe schwierig.

Phenylhydrazin bildet ein bei 172° schmelzendes Derivat, ein Octacetat ist beschrieben (1148).

6. Cyclamose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ein unvollständig untersuchter Zucker aus *Cyclamen europaeum*, welcher links dreht, $(\alpha)_D = -11{\cdot}40^\circ$, und mit Säuren Hydrolyse erleidet, die Linksdrehung steigt dann auf $-66{\cdot}54^\circ$ (609, 1146).

7. Parasaccharose, $C_{21}H_{22}O_{11}$.

Bei Gegenwart von etwas phosphorsaurem Ammoniak stellt sich nach JODIN (610) in Rohrzuckerlösungen an der Luft zuweilen ein besonderer hefeartiger Organismus ein, welcher eine eigenthümliche Veränderung bewirkt, indem aus dem Rohrzucker ein krystallisirter stärker drehender Zucker, die Parasaccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und ein flüssiger Zucker entsteht.

Die Parasaccharose krystallisirt gut, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich. Stark rechtsdrehend, $\alpha j = 108^\circ$ bei 10°.

Birotation nicht vorhanden. Reductionsfähigkeit gegen Kupfer ungefähr halb so gross wie diejenige der Dextrose. Verdünnte Salzsäure erhöht das Reductionsvermögen und erniedrigt die Drehung.

Der amorphe, flüssige Zucker (s. o.) ist im Vacuum getrocknet, $C_6H_{12}O_6$, H_2O, dreht schwächer rechts, reducirt aber wie Milchzucker. Säuren wirken ein.

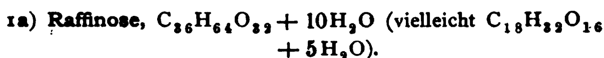
Parasaccharose verdient neue Untersuchung.

III. Poly-Saccharide.

a) Krystallisirende Polysaccharide.

Von den oben beschriebenen Zuckerarten kann man wenigstens mit Wahrscheinlichkeit (s. übrigens Milchzucker und Maltose) behaupten, dass ihre Moleküle nicht mehr als 12 Atome Kohlenstoff enthalten. Dasselbe wurde bis

vor kurzem von einem Gliede der Poly-Saccharide, welches dem Rohrzucker sehr nahe steht und gut krystallisirt ist, der Raffinose, behauptet, doch lässt sich die Annahme einer grösseren Formel jetzt nicht mehr abweisen, und so hat die Raffinose von den Di-Sacchariden getrennt werden müssen.



1a) **Raffinose**, $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ (vielleicht $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$).

Gossypose, Baumwollzucker, Melitose, Melitriose, Raffinotriose (614), Raffinohexose. [Nach BERTHELOT's (613) neuesten Angaben darf der Name Melitose nicht mehr zur Bezeichnung der reinen Raffinose benutzt werden, sondern nur für die unter 1b beschriebene Doppelverbindung, ebenso Melitriose etc.]

Zuerst von LOISEAU (615) aus Melasse vom Raffiniren des Rübenzuckers abgeschieden. Von RITTHAUSEN (616) und BÖHM (617) aus Baumwollsamen erhalten und von RITTHAUSEN als Melitose betrachtet. Von TOLLENS (611) und RISCHBIETH und TOLLENS (618) wurde sie aus Rübenmelasse wieder hergestellt und genau untersucht, und wurde die Identität dieser Substanz mit dem Baumwollsamenzucker nachgewiesen, sowie gezeigt, dass die auf gleiche Weise aus Eucalyptus-Manna hergestellte Substanz Raffinose ist.

Seitdem haben SCHEIBLER (619), v. LIPPMANN (620) u. A. sich mit Raffinose beschäftigt, die Eigenschaften näher untersucht, und v. LIPPMANN hat gezeigt, dass Raffinose schon im Rübensaft enthalten ist. SCHEIBLER hat eine neue Abscheidung aus Zuckerprodukten, welche Raffinose enthalten, gelehrt.

O'SULLIVAN (621) hat Raffinose in der Gerste gefunden. RICHARDSON und CRAMPTON (622) vermuthen sie im Weizenkeime. Ein aus Sojabohnen isolirter syrupförmiger, stark rechtsdrehender Zucker, welcher Schleimsäure liefert, ist vielleicht unreine Raffinose (1147).

Raffinose findet sich in der Melasse, d. h. der Mutterlauge vom Krystallisiren des Rübenzuckers, reichert sich beim Entzuckern der Melasse (s. Rohrzucker) in dem abfallenden Syrup an und bewirkt zuletzt die Bildung von in die Länge gezogenen, »spitzen« Zuckerkrystallen [TOLLENS (611)], welche übrigens dieselben nur nach anderer Richtung ausgebildeten Krystallformen sind (623, 624) wie gewöhnlicher Rohrzucker, s. a. (1168).

Aus an Raffinose sehr reicher Entzuckerungsmelasse erhält man bei langem Stehen in der Kälte Raffinose in Nädelchen (TOLLENS). Aermere Produkte verarbeitet man nach SCHEIBLER (619), indem man zuerst den grössten Theil des Rohrzuckers als Mono-Stontiumsaccharat entfernt, dann Rohrzucker und Raffinose gemeinsam in der Siedhitze als Bi-Strontium-Saccharat ausfällt und die hieraus erhaltene Zuckerlösung wieder mit 1 Mol. Strontian versetzt, wodurch nur der Rohrzucker als Mono-Strontium-Saccharat sich abscheidet, Raffinose aber gelöst bleibt und schliesslich krystallisirt. Aus Baumwollsamen erhält man Raffinose durch Extrahiren mit 70 proc. Alkohol, Abdestilliren des Alkohols, Beseitigen von gleichzeitig extrahirtem Fett etc. und Krystallisiren unter Umrühren. Aus Eucalyptus-Manna durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Kohle.

Lässt man die Extracte aus Baumwollsamen und Eucalyptus-Manna lange Zeit krystallisiren, so scheidet sich nach BERTHELOT (613) eine lose Doppelverbindung mit Eucalyn, d. h. die Melitose BERTHELOT's (s. pag. 159) ab, welche durch Umkrystallisiren zersetzt wird.

Raffinose bildet dünne Nadeln oder Prismen [Krystallform (625)], welche 15 % Wasser enthalten; bei sehr langsamem Erhitzen, zuletzt auf 100°, wird das Wasser ohne Schmelzung vollständig ausgetrieben, bei schnellem Erhitzen schmilzt die Substanz, und Entwässerung ist dann ohne Zersetzung kaum möglich.

Raffinose ist in Wasser leicht (nach RITTHAUSEN und LOISEAU in 6—7 Thln.), in starkem Alkohol sehr schwer löslich, in Methylalkohol ist sie etwas löslich.

Specifische Drehung $(\alpha)_D = 104{\cdot}5^\circ$ für 10 proc. Lösungen, Birotation ist nicht zu beobachten.

Gegen FEHLING'sche Lösung und gegen Natron ist Raffinose indifferent, wirkt nach dem Erwärmen mit Säure jedoch stark auf beides. Invertirt man nach CLERGET's oder BITTMANN und REICHARDT's Vorschrift (326), so sinkt $(\alpha)_D$ schnell auf 53° und dann allmählich weiter bis auf ca. + 20°.

Mit Salpetersäure behutsam oxydirt, giebt sie 22—23 % Schleimsäure, dies deutet auf eine Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, dagegen entsteht mit Natriumhydroxyd und Alkohol Natrium-Raffinose mit 6—7 % Natrium, was auf die Formel $C_{12}H_{21}O_{11}Na$

deutet. Durch Combination von C_{12} und C_{18} erhält man als die wahrscheinlichste Formel, $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ (618).

Mit Schwefelsäure längere Zeit gekocht, giebt Raffinose Lävulinsäure (627).

Mit Phenylhydrazin entsteht nach 1—2-stündigem Erhitzen eine bei 187—189° schmelzende Verbindung [RISCHBIETH und TOLLENS (627)].

Von den beim Erwärmen der Raffinose mit Säuren entstehenden Glycosen sind Galactose und Lävulose (628) nachgewiesen, erstere bildet ¼ der wasserhaltigen Raffinose. Neben diesen möchte noch Dextrose vorhanden sein, wenigstens giebt Raffinose mit Salpetersäure Zuckersäure (1103).

Invertirte oder hydrolysirte Raffinose giebt mit Natrium-Amalgam Krystalle, welche anscheinend ein Gemenge von Mannit und Dulcit sind (628).

Raffinose aus allen 3 genannten Quellen ist vor oder nach dem Invertiren vollständig mit Hefe vergährbar [RISCHBIETH und TOLLENS (629), TOLLENS (630)].

Verbindungen der Raffinose mit Strontian und mit Bleioxyd existiren, denn Strontiumhydroxyd fällt Raffinose beim Kochen (dagegen nicht in der Kälte) aus, und ammoniakalischer Bleiessig sowie Bleiessig mit Alkohol (631) fällen sie. Natriumderivat s. o.

Ob die »spitzen« Zucker Gemenge oder Verbindungen von Rohrzucker und Raffinose sind, ist unentschieden, jedenfalls ist etwas Raffinose und auch Krystallwasser in solchen Produkten.

Quantitativ lässt sich Raffinose in Gemengen mit Rohrzucker nach CREYDT (626) bestimmen, indem man die Polarisation einerseits direct, andererseits nach dem Invertiren auf die beim Rohrzucker beschriebene Weise ausführt. Da beim Rohrzucker die ursprüngliche Rechtsdrehung von 100° sich um 132° vermindert, also zu 32 Grad links wird, und bei der Raffinose die ursprünglichen 100° nur um 49·3° vermindert werden, so kann man hiernach auf die gegenwärtige Raffinose schliessen. Eine andere Methode CREYDT's gründet sich auf Bestimmung der Schleimsäure-Menge, welche die fraglichen Produkte mit Salpetersäure liefern, und welche um so grösser ist, je mehr Raffinose vorhanden ist. SCHEIBLER (614) hat eine auf die Löslichkeit von Raffinose in Methylalkohol sich gründende Methode angedeutet.

1b) Melitose.

Unter diesem Namen beschrieben JOHNSTON, BERTHELOT (611), THOMSON, MUDIE einen Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$, aus Manna von *Eucalyptus viminalis* aus Australien, welcher analog dem Rohr- und Milchzucker in 2 Glycosen, Dextrose und das unkrystallisirbare, gährungsunfähige Eucalyn zerfallen und eine Drehung von $(\alpha)j = 88\cdot2$ besitzen soll, was $(\alpha)_D = 76—86°$ entspricht. Melitose reducirt nach BERTHELOT FEHLING'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit Säure und giebt beim Oxydiren mit Salpetersäure Schleimsäure. Beim Gähren mit Hefe wird nach BERTHELOT nur die Hälfte der Melitose zu Alkohol und Kohlensäure zersetzt und bleibt die andere Hälfte als Eucalyn zurück.

Neuerdings berichtet BERTHELOT, dass, falls man den aus Eucalyptus-Manna erhaltenen Zucker mehrfach aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, wie es beim Reinigen von Kohlenhydraten üblich ist, eine Substanz von anderen Eigenschaften, d. h. Raffinose, erhalten wird, und dass die nach seinem früheren Verfahren erhaltene Melitose eine Doppelverbindung von Raffinose und dem amorphen nicht gährungsfähigen Eucalyn ist, welche beim Umkrystallisiren zerlegt wird.

Auch aus Baumwollsamen erhält man nach BERTHELOT (613) als erste Krystallisation des alkoholischen Auszuges Melitose, welche durch Umkrystallisiren zerlegt wird.

Bei sorgfältigem und wiederholtem Umkrystallisiren des Stoffes aus Eucalyptus-Manna erhält man jedenfalls reine Raffinose [s. TOLLENS (611, 618)].

2. Gentianose, $C_{36}H_{62}O_{31}$.*)

Ein von ARTH. MEYER (632) aus der Wurzel von *Gentiana lutea* hergestellter krystallisirter, wenig süss schmeckender Zucker obiger Formel.

Schmp. 210°. Rechtsdrehend. $(\alpha)_D$ sofort nach der Lösung in der Kälte $= 33\cdot4°$, nach dem Aufkochen $= 65\cdot7°$.

Mit Hefe tritt Gährung ein. FEHLING'sche Lösung wird erst nach dem Invertiren reducirt.

Mit Säuren tritt Hydrolyse ein. Der Invertzucker dreht stark links, $(\alpha)_D = -20\cdot2°$, und reducirt wie Glycose.

3. Lactosin, $C_{36}H_{62}O_{31}$.

Von ARTHUR MEYER (633) aus Pflanzen der Caryophyllaceen, besonders *Silene vulgaris,* hergestelltes, anfangs gummiartiges, schliess-

*) Der Autor giebt $C_{36}H_{66}O_{31}$ an, die Analysen passen auch zu obiger Formel. T.

lich krystallisirtes Kohlenhydrat, welches nach MEYER die Rolle des Inulins der Compositen spielt.

Man reibt und presst die Silene-Wurzeln, versetzt den Saft mit gleichem Vol. Weingeist, giesst vom Niederschlage ab, fällt das gelöst gebliebene Lactosin mit mehr Weingeist und reinigt es durch nochmaliges Lösen und Fällen oder durch Ausfällen mit Bleizucker und Ammoniak und Zersetzen der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff. So erhält man es als rechtsdrehende, amorphe Masse, $(\alpha)_D = +190°$.

Kocht man diese 3 Tage lang mit ungenügenden Mengen 80proc. Alkohols, so wandelt sie sich in kleine, glänzende Krystalle um, welche über Schwefelsäure getrocknet $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ und bei 110° $C_{36}H_{62}O_{31}$ sind. $(\alpha)_D$ der wasserfreien Krystalle, $= +212°$, Birotation nicht vorhanden.

Es reducirt FEHLING'sche Lösung bei kurzem Kochen kaum, dagegen stark nach dem Kochen mit verdünnter Säure.

Verdünnte Schwefelsäure bildet Glycosesyrup, aus welchem 45 % des Lactosins an Galactose erhalten wurden. Daneben ist eine inactive oder linksdrehende Glycose vorhanden.

Salpetersäure liefert viel Schleimsäure (634). Wässrige Lactosinlösungen werden durch Bleiessig und durch Kalkwasser nicht gefällt, wohl aber weingeistige Lösungen.

b) Amorphe oder schwerer krystallisirbare Poly-Saccharide.

Saccharo-Colloïde.

An die leichter krystallisirbaren Glycosen und Saccharosen schliesst sich die grosse Reihe von sehr schwer oder gar nicht krystallisirten Kohlenhydraten, welche die Natur bietet, und deren Klassification schwierig ist.

Sie sind meist indifferente (nur zuweilen schwach säuerliche), in kaltem oder heissem Wasser mehr oder weniger lösliche oder quellende, in starkem Alkohol fast oder ganz unlösliche Stoffe der Zusammensetzung $nC_6H_{10}O_5$ oder einer nahestehenden Formel, welche sich durch Plus oder Minus von Wasser hiervon unterscheidet, wie z. B. $C_{36}H_{62}O_{31}$ oder $C_{36}H_{58}O_{29}$. Sie reduciren FEHLING'sche Lösung nicht, erlangen diese

Eigenschaft jedoch durch Erwärmen mit Säure und liefern hierbei durch Hydrolyse Glycosen.

Ferner diffundiren sie, soweit sie bisher hierauf untersucht sind, schwerer als die Glycosen und Saccharosen durch poröse Membranen (s. o.), sind z. Th. sogar ausgesprochen colloïdale Substanzen.

Einzelne dieser Stoffe sind leicht aus Pflanzen- oder Thierstoffen zu isoliren und rein zu erhalten, und sind sehr gut studirt worden, wie z. B. die Stärke und das Inulin, die meisten jedoch sind schwer zu isoliren, und ihre physikalischen Eigenschaften setzen der Reindarstellung die grössten Schwierigkeiten entgegen, so dass die betr. Stoffe nicht immer genügend untersucht sind.

Hierzu gehören die Gummiarten, die Pflanzenschleime, sowie wahrscheinlich die Pectinkörper (s. u.). Ich schlage als zusammenfassenden Namen dieser schwerer krystallisirbaren Stoffe den Namen »Saccharo-Colloïde« vor, wie ja auch der Name »gallertbildende Kohlenhydrate« benutzt worden ist (635 a).

Wie bei der Stärke näher auseinandergesetzt werden wird, besitzen die betr. Stoffe von der Formel $C_6H_{10}O_5$ wahrscheinlich viel grössere Moleküle und sind sie aus vielen verschiedenen Einzelgruppen $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{12}H_{20}O_{10}$ zusammengesetzt, welche ätherartig aneinander hängen, d. h. welche durch verkettende Sauerstoffatome verbunden sind, und deren Zusammenhang durch das Erwärmen mit Säure gelöst wird, indem Wasser (oder resp. H + OH) eintritt und die mit H oder resp. OH verbundenen Einzelgruppen als $C_6H_{12}O_6$, d. h. als Glycosen, zu Tage treten.

Es scheint, dass, je nachdem mehr Einzelgruppen in den betr. Complexen vorhanden sind, die Eigenschaften dieser Kohlenhydrate sich in der Weise ändern, dass mit steigender Molekulargrösse die Löslichkeit in Wasser abnimmt und die Consistenz oder Cohäsion der Lösungen oder der Substanz eine grössere wird. Während die einfachen Glycosen in Wasser leicht und dünnflüssig lösliche

Stoffe sind, bilden die etwas complicirteren Dextrine und Gummiarten dickliche Lösungen, die Schleimarten zähe, fadenziehende Lösungen, manche andere Kohlenhydrate sind in kaltem Wasser unlöslich oder schwerlöslich, sind in heissem Wasser zwar löslich, aber bilden beim Erkalten eine Gallerte. Andere schliesslich sind auch in heissem Wasser unlöslich.

Meist vermehrt ein geringer Alkaligehalt im Wasser die Löslichkeit, z. Th. unter Zersetzung oder Umwandlung.

Es lässt sich folglich denken, dass jede Glycose, je nachdem sie einerseits einfach oder andererseits zu 5, 10 und mehr Molekülen vereinigt, also in grösseren Complexen vorkommt, eine Serie von Kohlenhydraten liefert, deren Glieder einerseits Glycosen, andrerseits hoch complicirte, in Wasser unlösliche oder schwer lösliche amorphe Kohlenhydrate sind.

In der That ist es gelungen, einige solche zusammengehörige Serien zu entdecken. So besonders die Reihe Dextrose, Maltose, Dextrinarten, Amylodextrin, Stärke, in anderen Fällen kennt man nicht alle Glieder der Reihe, so fehlt in der Reihe Lävulose, Lävulin, Inulin, der der Stärke entsprechende unlösliche Stoff (1128).

Hierher gehört, dass von den bekannten Gummiarten und Pflanzenschleimen, welche sich in Glycosen umwandeln lassen, löslichere und unlöslichere Modificationen bekannt sind oder solche sich herstellen lassen; so entstehen die Gummisubstanzen Dextran, Lävulan etc. aus unlöslichen Ursprungsgallerten, so wandelt sich das in Wasser nur aufquellende Bassorin mit etwas Alkali in lösliche Gummistoffe um, und so wird umgekehrt die Arabinsäure durch Trocknen in unlösliche Metarabinsäure übergeführt, und ebenso kommen die Pectinstoffe in diesen je nach der Löslichkeit sich unterscheidenden Modificationen, welche wahrscheinlich auf Polymerisation oder Zusammenlagerung von mehr oder weniger Einzelgruppen beruht, vor (s. u.).

Wahrscheinlich können die verschiedensten Glycosegruppen zugleich in den grösseren Complexen vorhanden sein, so wie ja in dem relativ einfach constituirten Rohrzucker zwei, und in der Raffinose wahrscheinlich drei oder zweimal drei derartige verschiedene Glycosegruppen vorhanden sind: es lässt sich auf diese Weise eine ungeheure Menge verschiedener, nur nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu schätzender Körper denken, und man kann diese Stoffe in dieser Hinsicht mit den zahlreichen, aus den verschiedensten Radicalen in verschiedenster Gruppirung bestehenden Kohlenwasserstoffen und Alkoholen vergleichen.

Eine neue Complication ist weiter dadurch entstanden, dass, wie KILIANI nachgewiesen hat, die aus manchen Gummiarten hydrolytisch herzustellende Arabinose nicht, wie früher angenommen, der Reihe $C_6H_{12}O_6$ angehört, sondern $C_5H_{10}O_5$ ist, und dass folglich die Kohlenhydrate Gummi arabicum, Kirschgummi, Traganth, Metapectinsäure auch eigentlich nicht mehr in die Reihe mit $n\,C_6H_{10}O_5$ zu rechnen sind. Da jedoch neben Arabinose stets andere wirklich nach $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzte Glycosen bei der Hydrolyse dieser Saccharo-Colloïde entstehen, und die näheren Verhältnisse unbekannt sind, so nehme ich hierauf einstweilen keine Rücksicht, ebensowenig darauf, dass auch Isodulcit und andere Stoffe vorkommen können.

Die Differenzen der Einzelglieder der grossen Gruppen Gummi, Schleim, Cellulose etc. werden durch die Natur der darin vorkommenden Glycosegruppen bewirkt sein.

Die rationellste Gruppirung der einzelnen Saccharo-Colloïde würde nun diejenige nach den darin vorhandenen Einzelgruppen sein, welche durch Hydrolyse in Freiheit gesetzt werden, und in der That werde ich dieses versuchen, soweit es z. Z. möglich ist.

Einer wirklich guten Gruppirung stellen sich jedoch jetzt zwei Hindernisse in den Weg. Erstens sind die Eigen-

schaften der Gummi- und Pflanzenschleime einer Trennung und Isolirung dieser Stoffe sehr wenig günstig, so dass man selten die Garantie hat, wirklich »chemische Individuen« in den aus Pflanzen isolirten Stoffen zu besitzen, und zweitens ist die Isolirung und Identificirung der durch Hydrolyse erhaltenen Glycosen ebenfalls recht schwer, so dass man sich sehr häufig mit Gewinnung der einen oder der anderen Glycose begnügen und eine grössere Parthie als unkrystallisirbaren Syrup beiseite lassen muss. Bei wenigen nur, wie bei Stärke und Inulin hat man einigermaassen Garantie, dass nur eine Glycose entsteht, bei fast allen andern ist dies unbekannt. [Die mit am leichtesten krystallisirbare Glycose, die Galactose, ist u. a. mehrfach isolirt worden, und häufig ist die dieser innewohnende Eigenschaft, mit Salpetersäure Schleimsäure zu liefern, auch an den Ursprungssubstanzen wahrgenommen worden, so dass man aus der oft angegebenen Bildung von Schleimsäure auf die Existenz von Galactosegruppen in Pflanzenschleimen etc. schliessen kann, selbst wenn es nicht gelungen ist, Galactose in Substanz abzuscheiden. Als Reaction auf Dextrose wird man vielleicht die Bildung von Zuckersäure aus dem betr. Kohlenhydrat benutzen können (1103). Ueber Lävulose-Reaction mit Resorcin und Salzsäure s. SELIWANOFF (1105). Als Reaction auf Arabinose wird die Entstehung erheblicher Mengen Furfurol beim Kochen mit Schwefelsäure dienen (1169); ferner sind die Phenylhydrazin-Reactionen von besonderer Wichtigkeit.]

Eine gute Synopsis der Gummi- und Pflanzenschleime aufzustellen, wird also nicht eher möglich sein, als bis man gelernt hat, die genannten Trennungen quantitativ auszuführen, oder aber, bis es möglich sein wird, die Gummis etc. aus den Componenten zusammenzusetzen und mit den Stoffen der Natur zu vergleichen.

In letzterer Hinsicht sind vielleicht die Methoden, die Glycosen mit concentrirten Säuren zu behandeln (s.

Diglycose), von Aussicht. (Möglicherweise gelingt es auch einmal, durch Fermente, welche entgegengesetzt den jetzt bekannten analytisch oder trennend wirkenden, synthetisch oder componirend wirken, dies auszuführen.)

In der folgenden Uebersicht habe ich die Stoffe, welche nach jetziger Kenntniss nur eine Glycose enthalten, und welche durch ihre Art der Abscheidung in Körnern oder krystallinischer Form einigermaassen Garantie der Reinheit bieten, wie die Stärke und die von ihr derivirenden Stoffe, in denen natürlich ebenfalls nur eine Glycose, die Dextrose, vorhanden ist, und das Inulin mit seinen Derivaten, welche wahrscheinlich nur Lävulose enthalten, vorangestellt, und die übrigen Stoffe, je nachdem diese oder jene Glycose daraus isolirt wurde, so gut es ging, gruppirt.

A. Stärke, Derivate und Nahestehendes, welches, soweit bis jetzt bekannt, zur **Dextrose-Reihe** gehört.

1. Stärke.

Satzmehl, Amylum (αμυλον), Amidam.

Die früher allgemein gebräuchliche Formel $C_6H_{10}O_5$ [s. Analysen z. B. (635)] muss jedenfalls vergrössert werden zu $nC_6H_{10}O_5$, worin n wenigstens = 4 (Pfeiffer und Tollens (636, 642). Nach Brown und Heron (637) ist die wahrscheinliche Formel der löslichen Stärke $10\,C_{12}H_{20}O_{10} = C_{120}H_{200}O_{100}$, wonach der gewöhnlichen Stärke wohl eine noch grössere Formel zukommen muss, und neuerdings stellen Brown und Morris (641) die Formel $5(C_{12}H_{20}O_{10})_3 = 15\,C_{12}H_{20}O_{10} = C_{180}H_{300}O_{150}$ auf. R. Sachsse (638) und W. Nägeli (639) hatten die Formeln $C_{36}H_{62}O_{31}$ $(= 6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O)$ aufgestellt, Salomon (640) hat dies wieder unwahrscheinlich gemacht. Mylius (642) hält die Formel von Pfeiffer und Tollens für die wahrscheinlichste (s. Jodstärke), und diese mag nach Bedarf vergrössert werden (Tollens).

Stärke ist einer der verbreitetsten Körper des Pflanzen-

reiches (643), sie kann sich in allen Organen der Pflanzen finden, und zwar a) als direktes oder indirectes Produkt der Kohlensäure-Assimilation in den Blättern, b) als Reservestoff für spätere Generationen oder Vegetationsperioden, in Samen, Wurzeln, Knollen, Stammorganen, c) auf der Wanderung zwischen a und b.

Besonders J. SACHS vertritt die Ansicht, dass Stärke sich aus der Kohlensäure der Luft unter Abgabe von Sauerstoff und Aufnahme von Wasser bildet, was nach folgender Gleichung geschehen kann: $6CO_2 + 5H_2O = C_6H_{10}O_5 + 12O$. Die Stärke wäre also das »erste deutlich sichtbare Assimilationsprodukt der Kohlensäure«. In der That ist in den Assimilationsorganen der Pflanzen, den Blättern, falls sie am Licht sich in CO_2-haltiger Luft befinden, sehr häufig Stärke in Körnchen, besonders den Chlorophyllkörnern eingelagert (644), mikroskopisch nachzuweisen.

Nach der Ansicht anderer Botaniker, z. B. REINKE (645), sowie ARTHUR MEYER, bildet sich nicht Stärke, sondern ein anderes Kohlenhydrat zuerst, und erst aus diesem entsteht dann sichtbare Stärke (eventuell in anderen Pflanzen statt Stärke Oel oder dergl.).

Ob dies Kohlenhydrat Dextrose, Lävulose oder eine andere Glycose oder aber Rohrzucker oder Dextrin ist, ist unbekannt; sehr häufig giebt der Saft der Blätter sowohl die Reactionen der Glycose als auch diejenigen des Rohrzuckers. GIRARD (646) scheint Rohrzucker als das primäre Assimilationsprodukt der Rübenpflanze anzusehen.

Abgeschnittene, stärkefreie Blätter verschiedener Pflanzen bildeten in Versuchen von ARTHUR MEYER (647) Stärke, als sie in kohlensäurefreier Luft auf Lösungen von Dextrose, Lävulose, Galactose, Rohrzucker gelegt wurden, einzeln entstand hierbei auch Stärke aus Mannit, Maltose, Dulcit, Glycerin, dagegen nicht aus Milchzucker, Raffinose, Inosit und sogen. Formose [s. a. WEHMER (1170)].

Stärke findet sich stets in mikroskopischen Körnchen, welche zuweilen kugelig oder oval, zuweilen durch gegenseitigen Druck eckig, häufig auch von anderer Form erscheinen, s. über die Stärkekörner und ihre Gestalt bei Nägeli (644). Hier mögen nur einige der häufigsten Gestalten angegeben werden (s. Fig. 13—16).

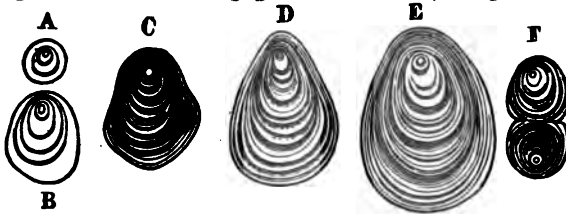


Fig. 13.
Kartoffelstärke (die Schichtung ist weniger deutlich sichtbar als hier angegeben).

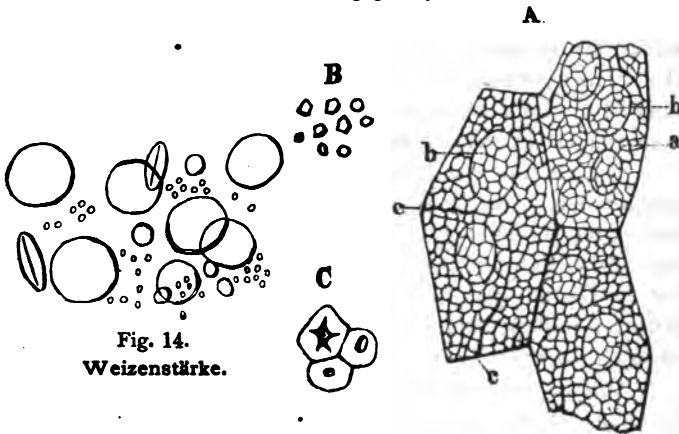


Fig. 14.
Weizenstärke.

Fig. 15.
Maisstärke. *A* Zellen mit Stärke. *B, C* Isolirte Stärkekörnchen.



Fig. 16. **Linsenstärke.**

So verschieden die Gestalt der Stärkekörner, so verschieden ist ihre Grösse, z. B. (648).

Kartoffelstärke	0·06—0·100	Millim.
häufigster Werth	0·070	„
Weizenstärke, grosse Körner .	0·02—0·04	„
„ kleine „	0·005—0·007	„
Reisstärke, kleine Theilkörner	0·003—0·007	„
Arrow Root	0·027—0·054	„

Die Stärkekörner sind fast stets geschichtet, d. h. sie zeigen übereinander liegende, um einen Kern oder auch wohl mehrere Kerne geordnete Schichten wechselnder Dichtigkeit, und sind u. d. Mikr. doppeltbrechend, so dass man bei Anbringung von 2 Nicols, ein schwarzes oder, nach Einschaltung eines Gypsplättchens, farbiges Interferenzkreuz sieht. Dies deutet mit Wahrscheinlichkeit auf krystallinische Structur. (Man ist jedoch nicht unbedingt zu dieser Annahme genöthigt, weil z. B. Cellulosefäden, welche doch wohl nicht krystallinisch sind, ebenfalls polarisiren) und weil amorphe Substanzen unter besonderen Druckverhältnissen polarisirend werden (C. Klein).

Viel ist über die innere Structur der Stärkekörner geschrieben. Der Umstand, dass beim Lösen in langsam wirkenden Agentien, wie z. B. kalten, verdünnten Säuren, ein Theil sich löst, ein anderer kleinerer zurückbleibt, hat C. Nägeli (644) zur Annahme zweier Stoffe in den Körnern geführt, der sich lösenden Granulose und der zurückbleibenden Cellulose (645a).

Andere nennen diesen Rückstand Farinose. Nach Arthur Meyer (649) enthält das Stärkekorn nur eine Substanz, nämlich die einheitliche Stärke [s. a. Bourquelot (650)]; die verschiedene Dichte der einzelnen Schichten ist auf mechanische Verhältnisse zurückzuführen, und die als »Cellulose oder Farinose« angesprochene Substanz, welche beim Behandeln der Stärke mit Speichel, Salzlösungen, verdünnten Säuren zurückbleibt, ist freilich von Stärke verschieden aber nicht ursprünglich vorhanden

gewesen, sondern ein Umsetzungsprodukt der Stärke, welches erst durch die betr. Agentien gebildet ist; diese Substanz ist nach ARTHUR MEYER Amylodextrin (s. d.).

Darstellung. Zur Gewinnung von Stärke und Stärkeprodukten benutzt man Kartoffeln, Weizen, Reis, Mais, das Mark der Sagopalme, die Maniokknollen, die Knollen verschiedener Maranta-Arten (Pfeilwurzel, Arrow root) etc.

Man zerkleinert hierzu das Material, sucht die Stärkekörner mit Wasser aufzuschlämmen, durch Siebe oder auf andere Weise von dem Zellgewebe zu trennen, lässt die Stärke sich aus dem Wasser wieder absetzen, sammelt sie und trocknet sie.

Zu obigem Zwecke erfordert das Rohmaterial je nach seiner Beschaffenheit verschiedene Vorbereitung; Kartoffeln brauchen nur gerieben und auf Sieben unter einem Wasserstrahl in zurückbleibende »Pulpe« und durchgehende »Stärkemilch« geschieden zu werden.

Weizen (651) oder auch Mais wird mit Wasser eingeweicht, zerquetscht, zerrieben und sich selbst überlassen, bald stellt sich eine den Kleber z. Thl. lösende saure Gährung ein, und nach einiger Zeit kann man die Stärke mit Wasser aus der Masse herauswaschen. Man kann auch aus nicht gegohrenem Weizenmehl nach MARTIN's Verfahren mit Wasser Klumpen formen und durch Kneten oder Rollen mit Wasser die Stärke von dem sich zusammenballenden Kleber trennen, welcher auf diese Weise (also ohne Gährung) gewonnen noch als Nahrungsmittel für Menschen zu benutzen ist.

Aus Reis gewinnt man die Stärke auf ähnliche Weise, nur muss man beim Einweichen der Reiskörner sowohl, als auch zum Digeriren der herausgewaschenen Stärke das Wasser alkalisch oder sauer machen, um die beim Reis hartnäckig haftenden anderen Bestandtheile des Kornes zu entfernen. Meist setzt man dem Wasser $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$proc. Natron zu.

Zum Absitzenlassen der Stärke aus dem Wasser und zur Sonderung von Kleberbestandtheilen benutzt man Bottiche, Bassins oder auch lange Rinnen oder aber Centrifugalmaschinen.

Auch zur Beförderung des Trocknens der Stärke benutzt man einerseits Centrifugalkraft andererseits die Saugkraft luftleer gemachter Räume oder poröser Körper, wie Gyps- oder Thonplatten. Das schliessliche Trocknen muss bei niedriger Temperatur geschehen, damit kein Verkleistern und Aneinanderkleben der Stärkekörner stattfindet.

Beim schnellen Trocknen theilt sich die Stärkemasse häufig in

annähernd 6 seitige, den Basaltsäulen ähnliche Stängelchen (Schäfchen, Strahlen).

Maizena, Maizenin, Mondamin etc. sind besondere Handelsnamen für Stärke, welche zu Küchenzwecken benutzt werden soll.

Sago, Tapioka etc. bestehen aus Stärke, welche durch Erhitzung auf Platten, in Kesseln u. s. w. in feuchtem Zustande zusammengebacken und dann in Kügelchen verwandelt ist. Siehe über Sago aus dem Mark der Sagopalme PLANCHE (652).

Die lufttrockene Stärke hält noch viel Wasser, welches bei vorsichtigem Trocknen (erst bei 40—50°, nachher bei 100—110°) entweicht, so hält Kartoffelstärke meist gegen 20% Wasser (653).

Die Stärke des Handels hält nicht selten Spuren verschiedener Säuren (653), was beim Verhalten der Stärke zu Wasser in Betracht kommt.

Das specifische Gewicht der lufttrocknen Stärke ist 1·503—1·504, dasjenige der ganz trocknen Kartoffelstärke 1·650 (654a), und des bei 100° trockenen Arow root 1·5648 (654) (alles auf Wasser von 17—18° ber.).

Beim Erhitzen auf 150—170° wird Stärke gelblich, dies findet bei 200° noch mehr statt. Zugleich verändert sich die Stärke, indem sie in kaltem Wasser löslich und zum grossen Theil in Dextrin umgewandelt ist. Man führt dies im Grossen aus und erhält so das sogen. Röstgummi oder Handels-Dextrin, welches zum Appretiren und als Ersatz von Gummi arabicum angewandt wird (s. u. Dextrin).

Bei stärkerem Erhitzen tritt Verkohlung ein.

In kaltem Wasser ist Stärke unlöslich, wenigstens giebt damit digerirtes Wasser keine Stärkereaction, reibt man jedoch Stärke mit Wasser und Sand und filtrirt dann, so giebt das Filtrat mit Jod Bläuung (655). WICKE stellt diese Löslichkeit in Abrede (656), indem die filtrirte Lösung noch suspendirte Theilchen enthalte, welche die Träger der entstehenden schwachen Bläuung seien.

Wenn dem Wasser Salze verschiedener Art beigemengt sind, quillt und löst sich die Stärke, so mit Chlorzink,

Chlorzinn und auch schon Chlornatrium, Chlorcalcium, Jodkalium, ferner Chlornatrium mit Salzsäure (657).

Auch in wasserhaltigem Glycerin quillt Stärke beim Erhitzen zu dickem Kleister auf (Glycerinsalbe) und löst sich Stärke beim stärkeren Erhitzen, und eine haltbare Stärkelösung zum Titriren lässt sich nach ZULKOWSKY (658) erhalten, indem man 60 Grm. Kartoffelstärke und 1 Kgrm. Glycerin ½ Stunde auf 190° erhitzt und darauf mit 1—2 Vol. 10—20 proc. Kochsalzlösung versetzt. Hierbei verhalten sich die Stärkesorten etwas verschieden, denn Kartoffelstärke wird bei 190° viel schneller klar gelöst als Weizen- oder gar Reisstärke. Giesst man die klar gewordene Lösung in Alkohol, so scheidet sich lösliche Stärke ab.

Beim Erwärmen mit Wasser schwillt Stärke auf, die Schichten trennen sich allmählich, gehen mehr und mehr auseinander, platzen, bis zuletzt das ganze eine gleichmässige Masse (Kleister) ist. Dies findet bei Kartoffelstärke bei 65—70°, bei Weizenstärke etwas später vollständig statt, und die Consistenz verschiedener Kleister ist etwas verschieden, indem Kartoffelstärke den dicksten Kleister, Weizenstärke und besonders Arow root dünneren Kleister liefern. Ob diese Eigenschaft den Stärkearten selbst zukommt oder etwa Wirkung anhaftender, geringer Mengen Säuren oder Alkali ist, oder ob dies ein von ARTHUR MEYER (659) angegebener Gehalt von löslicher Stärke (Amylodextrin) veranlasst, ist unbekannt. Nach BROWN und HERON (660) liefert übrigens dieselbe auf verschiedene Weise getrocknete Stärke ganz verschieden consistente Kleister.

Kleister ist nicht als vollständige Lösung zu betrachten, denn z. B. Gefrieren scheidet die Stärke als faserige Gallerte von dem nach dem Aufthauen flüssigen Wasser (1129, 639) (Abfallen der Tapeten, falls der noch nicht getrocknete Kleister gefriert).

Dünner Kleister lässt sich filtriren, doch bleibt stets eine gallertartige Masse auf dem Filter.

Mit Wasser auf hohe Temperatur erhitzt, wird Stärke in wirkliche Lösung übergeführt [Nutzen der geschlossenen Hochdruckapparate der Brennerei (661)], und es bilden sich auch mit gewöhnlicher Stärke stets Dextrin und Dextrose oder Maltose. Nach SOXHLET (653) ist letzteres nur der Fall, wenn Spuren Milch- oder anderer Säuren in der Stärke vorhanden sind.

Ueber Verhalten zu Glycerin (s. o.).

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren löst sich Stärke sehr bald, indem der anfangs etwa gebildete Kleister sich verflüssigt, und es bleiben nur wenig Flocken nach.

Ebenso wirken viele Fermente, z. B. Speichel- und Pankreasferment, besonders die Diastase des Malzes, welche sich beim Keimen der Getreidekörner ausbildet, ferner eine grosse Reihe der in den verschiedensten vegetabilischen und animalischen Substanzen (660a) vorkommenden Enzyme, welche als »diastatische Fermente« zusammengefasst werden (s. Handwörterb., IV. Bd., pag. 103).

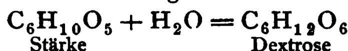
Die Flüssigkeit hält, wenn Säuren angewandt waren, Dextrose und Stärke, und andererseits sind, wenn Fermente nach Art der Diastase (diastatische) angewandt waren, Maltose und Zwischenprodukte zwischen dieser und Stärke vorhanden.

Kartoffelstärke giebt beim Lösen einen starken, höchst charakteristischen Geruch.

Wenige Processe sind so viel bearbeitet worden, wie die Umwandlung der Stärke, trotzdem ist jedoch noch keine völlige Klarheit vorhanden.

a) Umwandlung der Stärke mit Säuren.

Nachdem KIRCHHOFF, GUÉRIN-VARRY, PAYEN (662) die Thatsache der Zuckerbildung mit Säuren gefunden hatten, schien die Gleichung



$$\underset{\text{Stärke}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6}$$

entsprechend; die Verfolgung der Beobachtung, dass, falls nicht mit concentrirten Säuren sehr lange gekocht war, stets neben Dextrose auch gummiartige Körper (Dextrine) vorhanden sind, liess jedoch zahlreiche Zwischenprodukte auffinden und zeigte, dass die Stärke entweder erst in Dextrin und dann dieses in Dextrose umgewandelt wird (PAYEN), oder aber, dass stets Dextrin und Dextrose gleichzeitig aus Stärke entstehen, und dass das Stärkemolekül somit durch Spaltung in kleinere Gruppen zerfällt, deren eine mit Wasser als Dextrose sich abspaltet, während die andere als andere Stoffe zu Tage tritt (MUSCULUS).

Besonders MUSCULUS (663), MUSCULUS und GRUBER (664), BONDONNEAU (665), R. SACHSSE (638), SALOMON (666), L. SCHULZE (667), O'SULLIVAN (668), W. NÄGELI (639) u. A. haben über die Einwirkung von Säuren gearbeitet und u. a. erwiesen, dass Salzsäure stärker als Schwefelsäure wirkt (SACHSSE), und in welchem Verhältniss die Concentration der Säuren und die Umwandlungsgrösse der Stärke stehen (SALOMON). Besonders MUSCULUS und GRUBER vertreten die Meinung, dass nicht successives Umwandeln des ganzen Stärkemoleküles in Dextrin, dann Maltose und Dextrose, sondern Spaltung in verschiedene Gruppen, von denen einige als Dextrin, andere nach H_2O-Addition als Maltose resp. Dextrose zu Tage treten, stattfindet.

Ueber einzelne der Umwandlungsprodukte, z. B. die »lösliche Stärke« oder das Amylodextrin haben ferner verschiedene Chemiker wie JAQUELAIN und W. NÄGELI gearbeitet (s. u.).

b) Umwandlung der Stärke mit Malz.

Aehnlich wie verdünnte Säuren wirkt Malz durch die darin enthaltene Diastase, nur geht die Umwandlung nicht weiter als bis zur Maltose. Hier sind besonders die neueren Untersuchungen von O'SULLIVAN (668), von BROWN und HERON (637), sowie BROWN und MORRIS (641)

zu merken, welche sehr genau die bei geringerer oder stärkerer Einwirkung von Diastase bei verschiedenen Temperaturen entstehenden Produkte untersucht haben.

Die allgemeinen Erscheinungen, welche man bei Einwirkung von Säuren oder von Malz auf Stärkekleister beobachtet, sind folgende:

Der ursprüngliche Stärkekleister zeigt, wenn ein Tropfen mit Wasser und Jod (s. u. Jodstärke) vermischt wird, intensive Blaufärbung. Nach der, wie angegeben, zuerst eintretenden Verflüssigung der Stärke hat man in Lösung sogen. lösliche Stärke, Amylodextrin, Amidulin, welche mit Jod noch intensive Blaufärbung giebt. Allmählich wird die mit Jod eintretende Färbung neuer, mit Wasser vermischter Tropfen mehr violettblau, violett, rothviolett, roth oder bräunlich, und jetzt ist ein von BRÜCKE (669) als Erythrodextrin bezeichneter Körper (oder ein derartiges Gemenge) vorhanden, allmählich verschwindet diese Reaction in neu genommenen Tropfen, und jetzt ist mit Jod nicht mehr sich färbendes Dextrin, Achroodextrin, vorhanden. Ferner werden, falls man zu etwas grösseren Proben Alkohol setzt, stets gummiartige Körper gefällt. Schon lange ist ferner die Eigenschaft, FEHLING'sche Lösung zu reduciren, aufgetreten, folglich Zucker nachzuweisen, und dieser ist, wie die Reaction mit BARFOED's Reagens (s. Maltose) zeigt, bei Einwirkung von Malz Maltose, bei Einwirkung von Säuren wenigstens theilweise Dextrose.

Von den ersten Beobachtern PAYEN, SCHWARZER u. A. bis zu MÄRCKER und SCHULZE und bis zu der letzten bez. Arbeit von BOURQUELOT (670) ist meist gefunden, dass das bei gewöhnlicher Art der Wirkung von Diastase (Malz) auf Stärke entstehende Gemenge ungefähr halb so viel Kupferlösung reducirt (K z. B. $= 52$), wie der Fall sein würde, wenn die Stärke vollständig in Dextrose ($K = 100$) verwandelt wäre. (Es wird dies vielfach durch folgende

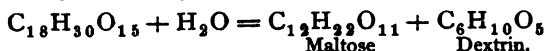
Bezeichnung ausgedrückt. Man bestimmt das Kupfer oder die Menge FEHLING'scher Lösung, welche von einer bestimmten Quantität Dextrose, z. B. 1 Grm., reducirt wird und bezeichnet sie mit 100. Die Menge Kupfer oder FEHLING'sche Lösung, welche dann 1 Grm. der anderen Stoffe oder Gemenge reducirt, wird dann in Procenten der von 1 Grm. Dextrose reducirten ausgedrückt und mit K bezeichnet; $K = 50$ bedeutet also die halbe Reductionskraft.)

MUSCULUS (663) fand übrigens, dass die Reductionskraft der Malzverzuckerungsflüssigkeit gegen FEHLING'sche Lösung durch nachherige Erhitzung mit Schwefelsäure auf das dreifache steigt.

Auch bei der Malzumwandlung der Stärke ist die Meinung, ob successives Umwandeln des ganzen Stärkemoleküls oder aber Spaltung in einzelne Gruppen, welche sich allmählich hydratisirend als Maltose zu Tage treten, stattfinden, getheilt. O'SULLIVAN, sowie besonders BROWN, HERON und MORRIS, vertreten die letztere Ansicht, und auch ich möchte die Ansicht BROWN's für ziemlich richtig halten.

O'SULLIVAN (668) gab folgende Formeln, welche die verschiedenen Temperaturen entsprechenden Zersetzungen ausdrücken (s. a. 668a).

A. Unterhalb 63° C.:



$$C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C_6H_{10}O_5}$$

B. Zwischen 64 und 69° C.:



$$2C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5.$$

C. Oberhalb 69° bis zur Tödtung der Diastase:



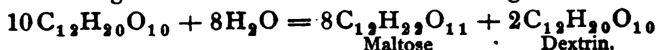
$$4C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 10C_6H_{10}O_5.$$

BROWN und HERON (637) gehen von dem sehr grossen Molekulargewicht



$$10C_{12}H_{20}O_{10} \text{ oder } C_{120}H_{200}O_{100}$$

aus und geben für 50—60° C. die Gleichung:



$$10C_{12}H_{20}O_{10} + 8H_2O = \underset{\text{Maltose}}{8C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{2C_{12}H_{20}O_{10}}$$

[Wie der Praxis des Bierbrauers und des Spiritusfabrikanten bekannt ist, bildet sich bei etwas höherer Maischtemperatur (65—70°) im Verhältniss mehr Dextrin als Maltose, bei niedrigerer Temperatur (unterhalb 64°) dagegen mehr Maltose, was auch durch O'SULLIVAN's Formeln (s. o.) ausgedrückt wird, unterhalb 60° findet die Gleichung von BROWN Platz. Die durch das vielfach beim Maischen angewandte BALLING'sche Saccharometer angegebenen »Procente« zeigen die Summe von Maltose und Dextrin an.]

BROWN und HERON waren der Ansicht, dass die bei successivem Abspalten von Maltose nachbleibenden Gruppen ebenso viele verschiedene Dextrine darstellen, deren Eigenschaften von denen der löslichen Stärke bis zu denen der Maltose allmählich und regelmässig sich verändern, indem die specifische Drehung sich allmählich vermindert, die Reductionsfähigkeit gegen FEHLING'sche Lösung sich allmählich erhöht. In der letzten Abhandlung sagen jedoch BROWN und MORRIS (671), dass die Eigenschaften der Zwischenprodukte sich durch die alleinige Gegenwart von Maltose und einem nicht reducirenden Dextrin von $(\alpha)_j$ 216°, [$(\alpha)_D = 194 \cdot 8°$] erklären lassen.

Von BONDONNEAU werden die Dextrine mit α, β, γ-Dextrin unterschieden, von O'SULLIVAN werden Erythrodextrin und Achroodextrin mit α, β-Dextrin bezeichnet.

Zwischen Achroodextrin und Maltose liegt nun noch ein von HERZFELD (672) hergestellter von BROWN und MORRIS (673), wenn auch mit einigen Differenzen, anerkannter Körper, das Maltodextrin, welches der Maltose sehr nahe steht (vielleicht BONDONNEAU's γ-Dextrin ist) und nach BROWN und HERON unvergährbar ist. HERZFELD fand für noch etwas maltosehaltiges Maltodextrin $(\alpha)_D = 169 \cdot 9—170 \cdot 4°$. BROWN und MORRIS geben $(\alpha)_j = 193 \cdot 1$ bis 193·6 (nach 24:21·67 ber. ist dies $(\alpha)_D = 174 \cdot 5°$) an.

Die Reihe der aus Stärke entstehenden Produkte wäre also folgende:

	Stärke	Jodreaction blau.
	Lösl. Stärke (Amylodextrin)	
Dextrin-arten	Erythrodextrin . .	Jodreaction violett und roth.
	Achroodextrin . .	Jodreaction fehlend.
	Maltodextrin (s. u.)	Jodreaction fehlend.
	Maltose	FEHLING'sche Lösung wird reducirt, BARFOED's Reagens nicht.
	Dextrose	Beide werden reducirt.

Uebrigens meinen BRUCKNER (674), sowie MUSCULUS und ARTHUR MEYER (675), dass Erythrodextrin nicht existire, indem es nur ein Gemenge von mit Jod sich nicht färbendem Dextrin mit wenig löslicher Stärke (Amylodextrin) sei, und in der That giebt Achroodextrinlösung, welcher man wenig lösliche Stärke zugemischt hat, die violette Jodreaction des Erythrodextrins.

Als specifische Drehung der genannten Produkte werden folgende Zahlen angegeben:

Stärke als Kleister hat nach BROWN und HERON die specifische Drehung $(\alpha)_j = 219{\cdot}5°$, nach 24:21·5 reducirt, ist dies $(\alpha)_D = \mathbf{197°}$.

Lösliche Stärke (Amylodextrin) (s. a. pag. 187) besitzt nach BROWN und HERON (676) $(\alpha)_j = 216°$, nach 24:21·65 reducirt, ist dies $(\alpha)_D = \mathbf{194{\cdot}8°}$, nach ZULKOWSKY $(\alpha)_D = 188°$, nach BÉCHAMP (677) $(\alpha)_j = 210{\cdot}6°$ $[(\alpha)_D = 190°]$.

Dextrin. Für Dextrin, welches sie durch Behandlung mit Cyanquecksilber und Natron von jeder Spur beigemengten Zuckers befreit haben, geben BROWN und MORRIS (678) $(\alpha)_j = 216°$ $[(\alpha)_D = \mathbf{194{\cdot}8°}]$. Andere geben intermediäre Zahlen.

Maltodextrin besitzt $(\alpha)_D = \mathbf{174{\cdot}5°}$ $[(\alpha)_j = 193{\cdot}1°]$.

Mit Ausnahme des eben erwähnten nicht reducirenden Dextrins, besitzen alle anderen als »Dextrin« und

Maltodextrin beschriebenen Produkte, die Fähigkeit, etwas FEHLING'sche Lösung zu reduciren.

Bei 100—110° getrocknet, scheinen alle beschriebenen Produkte vom Amylodextrin bis zum Maltodextrin die Formel $C_6H_{10}O_5$ zu besitzen.

Ferner ist anzuführen, dass nach PETIT (1152) mit wenig Diastase aus Stärke ein nicht reducirender aber gährungsfähiger mit Schwefelsäure schwer umzuwandelnder Zucker entsteht (Trehalose? T.).

(Ueber die obigen Produkte s. auch noch weiter unten.)

Andere Umsetzungen der Stärke.

Mit concentrirten Säuren kalt verrieben, bildet Stärke dicken Kleister, war es Schwefelsäure, so entstehen verschiedene

Stärkeschwefelsäuren, welche Rechtsdrehung besitzen, amorphe Salze liefern (679, 680, 681, 708) und leicht zu Schwefelsäure und Stärke resp. Dextrin und Dextrose zerfallen, und welche, je nachdem die Einwirkung der Schwefelsäure bei geringerer oder höherer Temperatur stattgefunden hatte, stärker oder schwächer drehen; bei 30—35° entsteht ein Dextrin von $(\alpha)_D = 133{\cdot}7°$ (s. Cellulose und Dextrose).

Chlorsulfonsäure liefert die bei Dextrose beschriebenen Derivate (682).

Mit stärkerer Schwefelsäure und besonders Salzsäure längere Zeit erhitzt, liefert Stärke, neben Humin und Ameisensäure, Lävulinsäure, und sie ist das beste Material zur Herstellung der letzteren (683).

Salpetersäure wirkt erst invertirend, dann oxydirend und liefert Zuckersäure (684), Weinsäure, Oxalsäure etc.

Rauchende Salpetersäure liefert Salpetersäureester, sogen. Mono-, Di- und Tetranitrostärke oder auch Xyloïdin genannt (685) (s. u.).

Mit Brom entsteht Gelbfärbung.

Mit Chlor sowie Brom und Silberoxyd liefert

Stärke Dextronsäure (686), welche nach HERZFELD identisch mit Glyconsäure ist (687).

Mit Jod entsteht blaue Jodstärke (s. u.).

Mit Ammoniak erhitzt, bildet Stärke braune, stickstoffhaltige Körper (688).

Mit gegen 2% oder mehr haltender Kali- oder Natronlauge schwillt Stärke zu dickem, durchscheinendem Kleister auf, verschiedene Stärkearten verhalten sich hier etwas verschieden.

Diese Lösungen besitzen nach einer alten kurzen Angabe von VENTZKE kein Drehungsvermögen (689), nach BÉCHAMP (690) dagegen besitzt mehrere Stunden mit Kali gekochte Stärke $(\alpha)_j = 211°$, und nach TH. THOMSEN (691) ist $(\alpha)_D$ der in verdünnter Natronlauge gelösten Stärke $= 168°$.

Fällt man die alkalische Gallerte mit Alkohol, giesst ab, löst das Ausgefallene in wenig Wasser und fällt wieder, so erhält man

Stärke-Kalium, $C_{24}H_{39}O_{20}K$ (692), und
Stärke-Natrium, $C_{24}H_{39}O_{20}Na$,

als amorphe, alkalisch reagirende Niederschläge, welche beweisen, dass Stärke wenigstens 24 C im Molekül enthält (s. pag. 14, 165).

Alkoholisches Natron ist ohne Wirkung (693).

Beim Schmelzen mit Kali entstehen Oxalsäure, Essigsäure u. s. w.

Beim Destilliren mit Kalk entsteht Metaceton u. s. w. wie aus Zucker.

Stärke ist der Hefe unzugänglich, aber der Wirkung andererFermente, besonders der Milch- und Buttersäurefermente, leicht zugänglich, Kleister säuert folglich leicht. Eine besondere Mucor-Art soll Stärke und Dextrin verzuckern und dann zu Alkohol vergähren (694).

Umwandlung von Kohlenhydrat in Fett.

Es sei erlaubt, an dieser Stelle einige Andeutungen über eine Frage, welche bei der Ernährung von grosser

Wichtigkeit ist, zu bringen, d. h. die Frage, ob das Fett, welches sich im Thierkörper besonders beim Mästen ansetzt, aus den Kohlenhydraten und speciell der Stärke der Nahrung stammen kann.

Nachdem erkannt war, dass das Fett der verzehrten Nahrung nicht genügt, den Fettansatz des gemästeten Thieres hervorzubringen, nahm man mit PETTENKOFER und besonders VOIT (1136) an, dass das Eiweiss oder die Proteïnstoffe des Futters einen Theil des angesetzten Fettes liefern, und in vielen Fällen ist das genossene Proteïn auch hierfür hinreichend, wenn man die Zahl von HENNEBERG (1137) annimmt, wonach 100 Thle. Proteïn im Maximum 51·4 Thle. Fett liefern können.

Nun ist jedoch in älterer Zeit wahrscheinlich gemacht (1138) und in neuerer Zeit (1138—1144) bestimmt nachgewiesen, dass, besonders wenn Gänse und Schweine mit fett- und eiweissarmer und stärkereicher Nahrung gemästet werden, das factisch angesetzte Fett nur zum kleinen Theil von dem Eiweiss oder dem Fette des Futters herrühren kann, indem der Kohlenstoff der letzteren oder auch das HENNEBERG'sche Fettäquivalent des Proteïns nur für einen Theil des angesetzten Fettes hinreicht.

Folglich bleibt nichts anderes übrig, als Umwandlung von Kohlenhydrat in Fett anzunehmen, welche durch Vermittelung des thierischen Organismus stattfindet. Aehnliches mag bei der Wachsbildung durch die Bienen der Fall sein, indem nach einigen Angaben die Wachsbildung bei Ernährung mit reinem Honig fortdauert (1145), nach anderen freilich nicht.

Wie die obigen Umwandlungen geschehen, ist unbekannt, denn von Fettbildungen aus Kohlenhydraten ausserhalb des Organismus weiss man nichts, höchstens kann man Umsetzungen in den Pflanzen (z. B. die vermuthete Bildung von Oel aus Stärke beim Reifen) oder Bildung von Buttersäure und Glycerin bei Gährungen u. s. w. heranziehen.

Verbindungen der Stärke.

Ausser den oben beschriebenen Derivaten mit Alkali, Schwefel- und Salpetersäure sind noch eine ganze Reihe von Derivaten mit Basen und mit organischen Säuren bekannt.

Stärkekleister giebt mit Baryt- und Kalkwasser sowie mit Bleiessig und mit Zinnsalzen Niederschläge, welche zum Theil untersucht sind, ebenso mit Borax und mit Gerbsäure.

Mit Essigsäure-Anhydrid entsteht

Stärke-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ (695), eine amorphe, mit Jod sich bläuende Masse, welche mit Alkali Stärke regenerirt.

Jodstärke.

Bei der wichtigsten Reaction der Stärke, der Blaufärbung mit Jod, bildet sich Jodstärke, welche meist als innige Anlagerung oder Einlagerung von Jod in Stärke aber nicht als eigentliche chemische Verbindung betrachtet wird. Siehe älteres über Jodstärke (697 a). BONDONNEAU dagegen betrachtet Jodstärke als $(C_6H_{10}O_5)_5J$ (665 a) und nach F. MYLIUS (696) ist in blauer Jodstärke stets ausser Jod etwas Jodwasserstoff vorhanden, und wird Stärke von Jod, welches keine Spur HJ enthält, nur gelb gefärbt. Blaue Jodstärke hält gegen 18% Jod und ist $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4HJ$. In trocknem Zustande ist sie braun. Setzt man zu Stärke und Jod statt Jodwasserstoff Jodkalium, -natrium, -baryum, -zink, so bilden sich die entsprechenden Metallverbindungen (696).

Jodstärke wird durch schweflige Säure, arsenige Säure, unterschwefligsaures Natron, Alkali, kohlensaures Alkali, ja sogar durch Alkohol und beim Erwärmen durch Wasser zerlegt.

Durch Erwärmen entfärbte Lösungen von Jod und Stärke werden beim Erkalten wieder blau, nach sehr langem Erhitzen mit Wasser dagegen erscheint das Blau nicht wieder, weil das Jod in Jodwasserstoff übergegangen

ist, welcher die Stärke nicht färbt, oder weil das Jod (in offenen Gefässen) z. Th. verflüchtigt ist.

Qualitativer Nachweis der Stärke.

Fast ausschliesslich mit Jod. Am besten mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, oder auch mit wässriger Jodlösung, indem man ein Stückchen Jod in die betreffende wässrige Flüssigkeit bringt.

Man muss die betreffenden Flüssigkeiten schwach sauer halten und so stark wie möglich abkühlen, ferner erst wenig und dann allmählich mehr Jod hinzubringen, da zuweilen andere Stoffe, z. B. Achroodextrin, Jod binden oder auch später die Reaction hindern.

Geringe Mengen Stärke fällt man aus Dextrin haltenden Flüssigkeiten wie Maische etc. durch Zusatz von Alkohol und Gerbsäure, man filtrirt ab, wäscht aus, wodurch die Gerbsäure entfernt wird, und prüft mit Jodlösung [Burkhardt (1135)].

Ist Blaufärbung constatirt, so erhitzt man die auf Stärke zu prüfende Substanz mit Säure und prüft auf Reductionskraft gegen Fehling'sche Lösung.

Quantitativer Nachweis der Stärke (697).

a) Abscheidung in Substanz. Kann nur annähernde Resultate geben.

b) In Vegetabilien durch Bestimmung des specifischen Gewichts.

Fast nur für Kartoffeln in Gebrauch; es beruht diese Methode auf Vergrösserung des specifischen Gewichtes der Kartoffeln durch die Stärke. Zuerst von Berg, dann u. A. von Krocker angewandt, ist die Methode besonders von Märcker, Holdefleiss, Behrend, Morgen controlirt, und von diesen und vielen Anderen sind bequeme und hinreichend genaue Apparate zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Kartoffeln construirt. Ausser dem Krocker'schen Aräometer, mit welchem man das specifische Gewicht von Salzwasser, in welchem die Kartoffeln gerade schwimmen, bestimmt, und dem

STOHMANN'schen Apparat mögen die Waagen von HURTZIG und REIMANN angeführt werden (698) (Fig. 17).

Auszug aus der Tabelle von BEHREND, MÄRCKER und MORGEN:

Spec. Gew.	Trocken-substanz-Procente	Stärke-Proc.
1·080	19·7	13·9
1·085	20·7	14·9
1·090	21·8	16·0
1·095	22·9	17·1
1·100	24·0	18·2
1·105	25·0	19·2
1·110	26·1	20·3
1·115	27·2	21·4
1·120	28·3	22·5
1·125	29·3	23·5
1·130	30·4	24·6
1·135	31·5	25·7
1·140	32·5	26·7
1·145	33·6	26·8

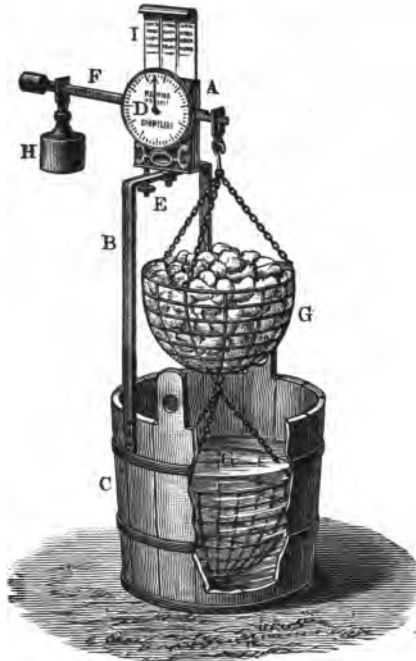


Fig. 17.

REIMANN's **Feder- und Gewichts-Waage** zur hydrostatischen Bestimmung des spec. Gewichts der Kartoffeln. Man wägt in dem oberen Korbe 5 Kilo Kartoffeln, bringt sie dann in den unteren Korb und erfährt dadurch den Gewichtsverlust in Wasser.

$$\frac{\text{Ursprüngliches Gewicht}}{\text{Gewichtsverlust}} = \text{Spec. Gew.}$$

Die Procentzahlen sind übrigens immer nur annähernd richtig, weil wegen der neben dem Stärkemehl vorhandenen stets etwas in der Menge variirenden Bestandtheile der Kartoffeln, die Relation zwischen dem specifischen Gewicht und dem Stärkegehalt selten genau dieselbe ist, wie sie in den betreffenden Kartoffeln, deren Untersuchung zur Aufstellung der Tabellen geführt hat, war.

c) Bestimmung als Dextrose.

Man führt die Stärke durch Behandlung mit Säure n Dextrose über, bestimmt letztere mit FEHLING'scher Lösung oder gewichtsanalytisch und rechnet nach $C_6H_{12}O_6$: $C_6H_{10}O_5$ = 180 : 162 = 111·1 : 100 oder 10 : 9 auf Stärke um.

Die Hydrolyse der Stärke geschieht am besten mittelst Salzsäure nach R. SACHSSE's (638) Methode. 2·5—3 Grm. trockene Stärke (oder soviel der betreffenden Substanz, wie 2·5—3 Grm. Stärke entspricht) werden in einem Kolben mit 200 Cbcm. Wasser und 20 Cbcm. Salzsäure von 1·125 spec. Gew. drei Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Darauf neutralisirt man genau mit Kalilauge oder Natriumcarbonat, füllt zu bestimmtem Volum auf und bestimmt die gebildete Dextrose nach den bei Dextrose gegebenen Normen.



Fig. 18.

LINTNER'sche **Druckflasche.** Durch die Schraube wird eine Glasplatte auf den glatt geschliffenen Rand der Flasche gedrückt. Zwischen Platte und Glasrand wird ein Gummiplättchen gelegt.

Sind andere Kohlenhydrate oder auch Cellulose vorhanden, welche durch die Salzsäure ebenfalls in Dextrose übergeführt werden könnten, so muss man vorher die Stärke durch Erhitzen mit Wasser in geeigneten Druckapparaten auf 130° oder aber mit Malzextrakt oder Diastase auf 61° in Lösung bringen, von der Cellulose u. s. w. abfiltriren und darauf

die Salzsäurebehandlung folgen lassen (699).

Als Apparate, in welchen man bequemer als in zugeschmolzenen Röhren grössere Mengen Flüssigkeit auf Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes erhitzen kann, sind die von LINTNER construirten Druckflaschen (Fig. 18) und ein nach SOXHLET's Angabe hergestellter Apparat aus innen verzinntem starkem Kupfer mit durch Schrauben fest aufgepresstem Deckel, s. auch (700), Manometer und Sicherheitsventil, in welchem man wässrige Flüssigkeiten bis auf 140° und mehr erhitzen kann (Fig. 19), zum Stärkeaufschliessen zu empfehlen.

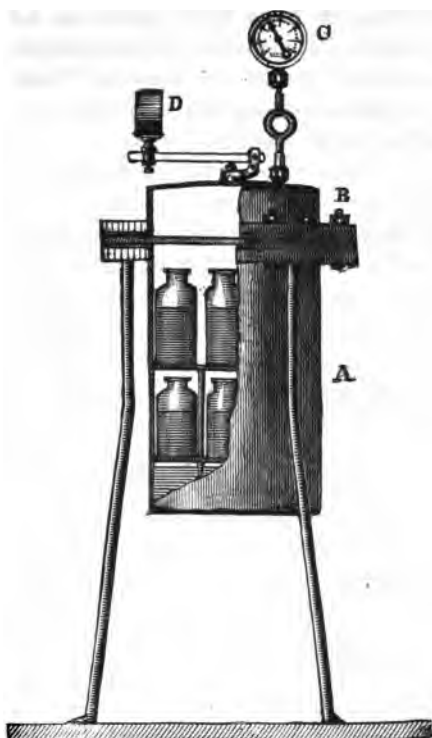


Fig. 19.
SOXHLET's **Druck-Erhitzungs-Apparat.**

In den Apparat wird etwas Wasser gegeben und in dieses, durch ein passendes Gestell gehalten, verschiedene Gläser mit der stärkehaltigen Substanz, Wasser und event. etwas Weinsäure gesetzt; beim Erhitzen des Apparates auf 130—140° nimmt natürlich alles darin befindliche diese Temperatur an.

Verwendet man Malzextrakt zum Löslichmachen der

Stärke, so muss man gemessene Mengen desselben verwenden, deren Gehalt an Kohlenhydrat man in einer bestimmten Menge auf dieselbe Weise wie in der Untersuchungssubstanzprobe ermittelt und von der in der Probe gefundenen Menge abzieht.

FAULENBACH (701) verwendet wenig eines glycerinhaltigen Malzextrakts bestimmter Zusammensetzung; mit diesem Malzextrakt wird die Substanz, welche etwa 2 Grm. Stärke entspricht, 2 Stunden bei 50—60° digerirt, und darauf die nun erhaltene Lösung filtrirt, mit Salzsäure verzuckert und titrirt oder auf andere Weise die Dextrose bestimmt. Man zieht dann 1 Milligrm. von der gefundenen Menge Dextrose ab als von der kleinen Quantität Malzextrakt hinzugebracht.

Von sonstigen Methoden zur Bestimmung der Stärke sind die folgenden anzuführen:

Nach DUBRUNFAUT's älterer von EFFRONT (701 a) verbesserter Methode zerreibt man die Stärke mit conc. Salzsäure, verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum und polarisirt, indem man $(\alpha)_D = 192{\cdot}4°$ (nach EFFRONT's Daten berechnet, T.) annimmt.

EFFRONT (701 a) empfiehlt, das Stärke haltende Material (Mehl u. s. w.) mit Malzaufguss zu verzuckern, die Lösung zu polarisiren, so die Drehung von Dextrin und Maltose zusammen zu bestimmen, dann die Flüssigkeit mit Ammoniak zu erhitzen, nachher mit unterchlorigsaurem Natron zu behandeln, Salzsäure zuzusetzen und wieder zu polarisiren. Durch die genannten Reagentien soll die Maltose zerstört, das Dextrin dagegen nicht angegriffen werden; man kann also nach den Resultaten der letzten Polarisation das Dextrin berechnen und aus den verschwundenen Polarisationsgraden die Maltose; aus Dextrin und Maltose ergiebt sich dann die vorhanden gewesene Stärke.

A. GIRARD benutzt die Eigenschaft der Stärke, Jod in bestimmtem Verhältniss zu binden (nach GIRARD bindet

1 Grm. lösliche Stärke 0·157 Grm. Jod, s. oben Jodstärke) zu einer titrimetrischen Bestimmung (702 a).

V. Asboth gründet auf die Eigenschaft der Stärke, mit Barytwasser bei Gegenwart von Alkohol einen unlöslichen Niederschlag mit 19·8 % BaO-Gehalt zu geben, ein Bestimmungsverfahren für Stärke (703 a).

Einige Derivate der Stärke sind oben schon genannt. Hier möge nur noch kurz im Zusammenhange berichtet werden.

1. Lösliche Stärke oder Amylodextrin.

Specifische Drehung $(\alpha)_D = 194{\cdot}8^\circ$.

Nachdem schon früh durch Lösen der Stärke in kalten, sei es verdünnten, sei es concentrirten Säuren, Fermenten u. s. w. und Fällen der sich mit Jod noch rein blau färbenden Flüssigkeiten mit Alkohol amorphe, »lösliche Stärke« erhalten war, gelang es Jaquelain (677 a), diese in krystalloïder Form zu erhalten, und W. Nägeli (639) lehrte eine sichere Bereitung. 1 Kilo Kartoffelstärke und 6 Liter verdünnte Salzsäure von 1·06 spec. Gew. lässt man 6—8 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worauf die anscheinend unveränderten Körnchen mit Jod nicht mehr blau, sondern gelb gefärbt werden. Nach dem Auflösen der Körnchen in warmem Wasser färbt sich die Lösung mit Jod violett, und nach Nägeli erhält man durch Ausfrieren Sphärokrystalle von Amylodextrin. Nach Pfeiffer und Tollens ist letzteres ziemlich schwierig (702). Zulkowski stellt lösliche Stärke durch Erhitzen von Stärke mit Glycerin her (s. o.).

Lösliche Stärke oder Amylodextrin kommt ebenfalls in den Körnern vor, welche man in besonderen Varietäten von Hirse und Reis (703, 704) (dem sogen. »Klebreis« und der »Klebhirse« von Japan), von Sorghum und in anderen Pflanzen aufgefunden hat, welche sich mit Jod nicht wie Stärke blau, sondern roth färben, und welche ausserdem wenig gewöhnliche Stärke

und ziemlich viel mit Jod sich nicht färbendes Dextrin enthalten. ARTHUR MEYER glaubt, dass die Körner durch ein während der Bildung einwirkendes diastatisches Ferment diese Beschaffenheit angenommen haben und vergleicht sie mit den beim Keimen stärkehaltiger Samen sich in den letzteren findenden, veränderten Stärkekörnern, s. a. Glycogen.

2. Dextrin.

Dem oben bei den Umwandlungen der Stärke mit Säuren oder Malz Mitgetheilten ist wenig hinzuzufügen. Ueber α-, β-, γ-, Erythro-, Achroodextrin s. o.

Specifische Drehung $(\alpha)_D = 194{\cdot}8°$.

Die Dextrinarten sind für sich nicht gährungsfähig, ist jedoch wie in den Maischen der Brennereien Diastase gegenwärtig, so werden sie nach und nach in Maltose übergeführt, welche alsbald vergährt [MÄRCKER (1172)].

Aus Pferdefleisch ist von LIMPRICHT (705) Dextrin erhalten, vielleicht als Zersetzungsprodukt von Glycogen [(s. d.) $(\alpha)_j$ = ungefähr 150°].

Stärkegummi, Röstgummi, Leiocome, Gommeline sind Handelsprodukte.

Käufliches, zum Verdicken von Beizen, zum Appretiren, Kleben benutztes Dextrin wird hergestellt:

a) durch Rösten von Stärke (706) in grossen, rotirenden Trommeln auf direktem Feuer oder mit überhitztem Dampfe bei 150—160°.

b) durch Trocknen von Stärke, welche mit $\frac{2}{1000}$ Salpetersäure und 30$\frac{0}{0}$ Wasser angerührt wurde, bei 100—110°. Das nach b erhaltene Produkt ist weisser als das vorige.

c) durch mässiges Behandeln von Stärke mit verdünnten Säuren oder Malz und Fällen mit Alkohol. Keines dieser Produkte ist frei von reducirender Eigenschaft auf FEHLING'sche oder BARFOED'sche Lösung, selbst nicht nach sehr häufig wiederholter Fällung mit Alkohol aus wässriger Lösung.

Möglicher Weise sind manche der stark rechtsdrehen-

den, gummiartigen Stoffe des Pflanzenreichs als Dextrin anzusprechen.

Ueber Verbindungen des Dextrins mit Bleioxyd u. s. w. s. PAYEN (706).

Mit Chlorsulfonsäure (707) entsteht dieselbe Verbindung, welche Dextrose liefert (s. Dextrose).

3. Maltodextrin.

Dem oben Angeführten ist nichts hinzuzufügen.

$(\alpha)_D = 169-173°$.

Die jetzt folgenden Stoffe sind nicht aus Stärke direkt erhalten worden, stehen den beschriebenen Produkten jedoch jedenfalls sehr nahe.

4. Diglycose, $C_6H_{10}O_5$.

Dem Maltodextrin sehr nahe stehender Körper, welcher aus Dextrose mit Schwefelsäure (708) oder Salzsäuregas (48) (also synthetisch) entsteht. Man vermischt eine Lösung von 30 Grm. Dextrose in 30 Grm. concentrirter Schwefelsäure mit 800 Grm. absolutem Alkohol und erhält so eine alkoholische Verbindung der Diglycose, welche beim Trocknen oder beim Kochen mit Wasser den Alkohol verliert und dann $C_6H_{10}O_5$ oder nach MUSCULUS und ARTHUR MEYER $C_{18}H_{30}O_{15}$ ist. Amorph. Rechtsdrehend. $(\alpha)_D = 131-134°$.

Geht mit Säuren, aber nicht mit Hefe in Dextrose über. Aehnlich wie Dextrose verhalten sich auch andere Glycosen. Auch mit Cellulose und mit Stärke entsteht dasselbe von HÖNIG und SCHUBERT als »End-Dextrin« bezeichnete Produkt von $(\alpha)_D =$ ca. 130°.

Die bei der Dextrose beschriebenen Acetylderivate, welche sich von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ableiten, sollen der Diglycose angehören und liefern eine der letzteren gleichende, amorphe Masse beim Zerlegen (709).

5. Glycosan, $C_6H_{10}O_5$ (709 a).

Glucosan.

Amorphes Gummi, welches beim Erhitzen von Dextrose auf 170° entsteht. Noch beigemengte Dextrose entfernt man durch Gährung und beseitigt die Färbung durch Kohle. Aus einigen Glycosiden soll es durch Ueberhitzen mit Wasser entstehen (701 a).

Glycosan ist rechtsdrehend, nicht gährungsfähig. Durch ver-

dünnte Säuren soll es in Dextrose zurückverwandelt werden, vielleicht ist es identisch mit Diglycose.

6. Dextran, $C_6H_{10}O_5$.

Wie Handwörterb. IV, pag. 292 beschrieben, findet in Rübensaft und anderen Pflanzensäften zuweilen schleimige Gährung und Bildung von Gallertsubstanzen [Froschlaichsubstanz SCHEIBLER's (710)] statt, ferner bildet sich bei der Milchsäuregährung zugleich Gummi. Diese Stoffe, welche z. Th. aus einem dem Dextrin sehr nahe stehenden Kohlenhydrat bestehen, das in Wasser nur quillt, in Kalkmilch dagegen sich löst, sind von BRÜNING (711) als Gährungsgummi, von SCHEIBLER als Dextran, von BÉCHAMP (712) als Viscose beschrieben (713); s. a. ZULKOWSKY (1132). Das Dextran findet sich zuweilen in unreifen Rüben und auch in der Melasse (Dextrin).

Es wird aus den betr. Lösungen durch Alkohol gefällt, ist amorph, indifferent gegen FEHLING'sche Lösung und dreht stark rechts, $(\alpha)_D$ nach SCHEIBLER = 200°, $(\alpha)_j$ = 223° nach BUNGE und ähnlich nach BÉCHAMP [für Dextrin ist nach BROWN und MORRIS $(\alpha)_D$ = 193·9° angegeben (s. o.)].

Mit verdünnten Säuren erhitzt, geht es quantitativ in Dextrose (710) über. Fermente wirken wenig oder nicht. Mit Salpetersäure oxydirt, bildet es Oxalsäure (wohl auch Zuckersäure etc.). Schleimsäurebildung ist nicht angegeben. Mit rauchender Salpetersäure bildet es Nitroverbindungen (710, 712).

Bleiessig fällt es aus.

Das Dextran kommt also in zwei Zuständen vor, erstens als eigentliche in Wasser unlösliche Gallerte, die sogen. Froschlaichsubstanz, zweitens aber als lösliches Gummi resp. Dextran. Mir scheint, dass die unlösliche Substanz zur löslichen im selben Verhältniss steht wie z. B. die Muttersubstanzen der Metapectinsäure, der Arabinsäure, des (linksdrehenden) Lävulans etc., welche ebenfalls in Wasser unlösliche Gallertsubstanzen sind und

durch Erwärmen mit Alkalien löslich werden (s. a. Pectin). Wahrscheinlich steigt die Molekulargrösse mit zunehmender Schwerlöslichkeit (s. pag. 162).

7. **Gallisin**, $C_{12}H_{24}O_{10}$ (vielleicht $nC_6H_{10}O_5$. T.).

Als Gallisin ist von C. SCHMITT, A. COBENZL (714) und J. ROSENHEK (715) ein gummiartiges Produkt beschrieben, welches beim Gähren von käuflichen Stärke- oder Traubenzucker-Lösungen und von damit gallisirtem Wein zurückbleibt. Man erhält es aus obigen nach Zusatz von Hefe oder freiwillig gegohrenen Flüssigkeiten durch Niederschlagen mit Alkohol und Aether, Behandeln mit Thierkohle etc. oder auch aus dem abgedampften Wein durch möglichstes Lösen des Rückstandes in Methylalkohol, Filtriren und Behandeln des Abdampfrückstandes des Methylalkohols mit Alkohol und Aether als weisses, der Stärke ähnliches Pulver.

Die Zusammensetzung soll $C_{12}H_{24}O_{10}$ sein (den Ueberschuss von Wasserstoff gegenüber $C_{12}H_{20}O_{10}$ könnte man dadurch erklären, dass die betr. Substanz nicht bei 100° getrocknet worden und noch alkohol- oder ätherhaltig gewesen ist. T.

Es dreht rechts (715), jedoch viel schwächer als Dextrin, Maltodextrin etc. $(\alpha)_D = 68{\cdot}036° + 0{\cdot}171481\,q$. Es reducirt FEHLING'sche Lösung ungefähr halb so stark wie Dextrose (5:11).

Kochen mit verdünnten starken Säuren und Oxalsäure wandelt es in Dextrose um.

Salpetersäure liefert Zuckersäure (oder eine Isomere). Brom und Silberoxyd giebt syrupförmige Säuren. Mit Hefe gährt es nicht, wohl aber, wenn es vorher mit Pankreas digerirt wurde. Chlorsulfonsäure liefert amorphe Baryumsalze einer gepaarten Schwefelsäure.

Gallisin-Hexacetat, $C_{12}H_{18}O_4(C_2H_3O_2)_6$, entsteht beim Erhitzen auf 130—140° unter Druck mit

Essigsäure-Anhydrid. In Alkohol lösliche, glasartig amorphe Masse, welche mit Alkohol von Gallisin getrennt wird, und welche in alkoholischer Lösung mit Kali amorphes Gallisin-Kalium, $C_{12}H_{23}KO_{10}$, liefert.

Gallisin-Baryt und Gallisin-Bleioxyd (714).

Gallisin ist der Gesundheit nicht schädlich (714).

Es steht jedenfalls dem Dextrin etc. sehr nahe.

8. Weingummi (716).

Ein rechtsdrehendes Gummi ist von PASTEUR, BÉCHAMP, NEUBAUER im Wein gefunden und auf dieselbe Art, wie LANDWEHR das thierische Gummi (s. u.) fällte, nämlich mit Eisenchlorid und kohlensaurem Natron fällbar. Es wird durch Kochen mit Säure reducirend. Im Uebrigen ist wenig Näheres bekannt. Jedenfalls steht es dem Gallisin und Dextrin sehr nahe.

9. Glycogen, $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (717, 725).

Von CL. BERNARD (718) und HENSEN (718a) in der Leber entdecktes Kohlenhydrat, welches dem Dextrin und der löslichen Stärke nahe steht. Es ist sehr genau von BRÜCKE (719), KÜLZ (717) und vielen anderen Physiologen und Chemikern wegen seiner Wichtigkeit für die Lehre des Diabetes studirt worden.

Es wird in der Leber des gesunden Organismus aufgespeichert, und dies besonders, wenn amylumhaltige Nahrung genossen ist, aber auch nach Eingang von anderen Kohlenhydraten, wie Rohrzucker, Milchzucker, Glycosen, ferner auch Glycerin (733a) findet nach v. MERING (721), KÜLZ (720) u. A. Zunahme des Leberglycogens statt, dagegen nicht nach dem Genuss von Inosit, Erythrit, Quercit (733a).

Glycogen findet sich ferner besonders in den Muskeln (bis 0·6—0·7%), und in geringer Menge auch in verschiedenen Organen des Körpers der Menschen und der höheren Thiere und zwar bereits im Fötalleben.

Aus den Muskeln verschwindet es ganz oder zum

Theil bei der Arbeit oder beim Hungern (s. u. a. 731 a). Ferner findet es sich in beträchtlicher Menge in den Austern und anderen Mollusken u. s. w. (724, 725), so hielt *Cardium edule* 14 % der Trockensubstanz an Glycogen.

Mehrfach ist Glycogen in den Pflanzen aufgefunden worden, besonders L. ERRERA (726) hat dasselbe in vielen Pilzen (Ascomyceten) gefunden, z. B. in *Tuber melanosporum* oder der Trüffel, ferner *Aethalium septicum* (727, 728), *Mucor Mucedo* (726) etc., vielleicht auch in der Hefe (729).

Eine mit Jod sich violettfärbende Schleimsubstanz, wie er sagt glycogener Natur, hat STÜDE (730) aus *Evernia prunastri* abgeschieden (s. Pflanzenschleim).

Man stellt das Glycogen am besten dar durch Zerreiben der möglichst frischen Leber von gut gefütterten Kaninchen, Hunden, Kälbern mit Wasser und Sand in einem heissen Mörser, Kochen (eventuell noch mit etwas Kalilauge, da das Glycogen sich sonst schwerer löst), Auspressen des Breies, Fällen der Eiweisskörper nach BRÜCKE (719) mit Salzsäure und einer Lösung von Kaliumquecksilberjodid und Ausfällen des Glycogens mit Alkohol. Zur Reinigung löst man es wieder in Wasser, setzt etwas Essigsäure oder Salzsäure zu und fällt wieder mit Alkohol, oder aber man kocht mit verdünnter Kalilauge, setzt Säure zu und fällt mit Alkohol.

Das Glycogen wird nach TICHANOWITSCH (733 a) und nach SEEGEN bei verschiedener Fütterung der Versuchsthiere mit verschiedenen Eigenschaften erhalten, dagegen sprechen die neueren Autoren, besonders MUSCULUS und v. MERING (729 a) nur von einem Glycogen, doch mögen neben Glycogen in der Leber zugleich mehr oder weniger durch Alkohol fällbare Umsetzungsprodukte vorhanden sein können.

Glycogen ist in warmem Wasser leicht löslich, und Alkohol schlägt es nieder, jedoch dies um so schwerer, je reiner es ist, und ganz aschenfreies Glycogen wird ziemlich vollständig nur dann niedergeschlagen, wenn man

etwas Kochsalz zusetzt [KÜLZ (731)]. Nach PELOUZE (732) wird es auch durch starke Essigsäure gefällt, nach ABELES (733) durch Kochen mit Chlorzink in kaum alkalischer Lösung.

Glycogen besitzt 3 charakterische Eigenschaften:

a) Seine Lösungen sind nicht klar, sondern stets opalisirend. Kali sowie Essigsäure wirken klärend.

b) Die Lösungen färben sich mit Jod (nach ERRERA am besten mit Lösungen von Jod in Jodkalium) roth bis braun. Diese Färbung verschwindet (wie die Jodstärkereaction) beim Erhitzen und bei Zusatz von Stoffen, welche wie Alkalien etc. die schwache Verwandtschaft zerstören.

c) Die Lösungen sind sehr stark rechtsdrehend. $(\alpha)_D$ nach KÜLZ = 211° (734) in der Verdünnung von 0·6 %, welche das Polarisiren zulässt, nach LANDWEHR (735) 213·3° (also ein Weniges stärker als Amylodextrin).

d) Die Lösungen werden durch Alkohol (am besten 2 Thle. absoluten Alkohol auf 1 Thl. Lösung) gefällt.

Man kann das Glycogen nahe dem Amylodextrin einreihen, und die erste Umwandlung des Glycogens, wobei die Opalescenz desselben verschwindet, würde die Umwandlung in Erythrodextrin sein, woran sich dann die Umwandlung des letzteren in Achroodextrin und Maltose resp. Dextrose schliesst. Siehe auch die Untersuchungen von STSCHERBAKOFF (740 a), welcher 3—4 dextrinartige Zwischenprodukte von abnehmender specifischer Drehung beschrieben hat.

Zersetzungen des Glycogens.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° bildet Glycogen gährungsfähigen Zucker (549). Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren (738, 738a, 736, 739a) wird Glycogen zuerst seiner Opalescenz und der Jodreaction beraubt, die Flüssigkeit gewinnt sehr bald die Fähigkeit, FEHLING'sche Lösung zu reduciren, noch lange jedoch bleibt die Eigenschaft, durch Alkohol gefällt zu werden (737, 738).

Das Glycogen wird so in Dextrin (Glycogendextrin, Achrooglycogen) verwandelt, welches dieselbe Drehung wie Glycogen besitzen soll (736).

Dann (wohl zugleich) entstehen Maltose (737, 739) und mit Säuren schliesslich Dextrose (739), s. a. STSCHERBAKOFF (740a).

Sämmtliche diastatischen Fermente, speciell Malz-Diastase, ferner Fermente aus Leber, Pankreas, Blut, Speichel etc. wirken umwandelnd, wie unter Anderen SEEGEN (735a), BÖHM und HOFMANN (736), NASSE (722), MUSCULUS und MERING (737), ferner EBSTEIN (739a) constatirt haben (736).

Es folgt hieraus, dass, falls die Leber oder die Muskeln, aus welchen man Glycogen herstellen will, nicht ganz frisch sind, man theilweise statt reinen Glycogens dextrinhaltiges Glycogen oder auch wenig durch Alkohol fällbares, wohl aber Maltose oder Dextrose erhalten kann. KÜLZ hat übrigens nachgewiesen, dass noch 24 Stunden oder länger nach dem Tode die Leber Glycogenreactionen giebt, und mit verdünnten Säuren oder auch Kohlensäure in Berührung hält sich das Glycogen recht lange, wenigstens theilweise unzersetzt, selbst in der Leber (739a).

Es ist dieser Einfluss der Kohlensäure ein recht wichtiger, weil er die geringe Umsetzung des Glycogens im gesunden Körper bedingt. In pathologischer Beziehung vermag man die beim *Diabetes mellitus* auftretende gesteigerte Zuckerausscheidung im Harn durch relative Verminderung der Kohlensäure in den Geweben zu verstehen, indem in diesen Fällen der Einfluss der diastatischen Fermente auf das Glycogen nicht genügend regulirt wird (739a).

Dass LIMPRICHT aus Pferdefleisch Dextrin (s. d.) erhielt, beruht vielleicht darauf, dass das ursprünglich vorhanden gewesene Glycogen sich umgesetzt hat.

Der in der todtenstarren Leber gefundene Zucker ist nach SEEGEN und KRATSCHMER (740) sowie KÜLZ

Dextrose, nach MUSCULUS und MERING (737) ist daneben Maltose vorhanden.

Salpetersäure oxydirt Glycogen und bildet unter Anderem Oxalsäure, wahrscheinlich auch Zuckersäure etc.

Brom und Silberoxyd liefern nach CHITTENDEN (742) Glycogensäure, welche vielleicht mit Glyconsäure identisch ist.

Verbindungen des Glycogens.

Concentrirte Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure bildet nach LUSTGARTEN (743) Glycogen-Dinitrat, $C_6H_8O_3(NO_3)_2$, eine weisse, klumpige, verpuffende Masse, welche durch Schwefelammonium in Dextrin von $(\alpha)_D = 194°$ verwandelt wird. Löst man das Dinitrat in Salpetersäure (ohne Schwefelsäure) und setzt Wasser zu, so scheidet sich weisses pulverförmiges Glycogen-Mononitrat ab.

Essigsäure-Anhydrid bildet nach SCHÜTZENBERGER (744) Glycogen-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$, eine amorphe Masse, welche durch Verseifung »Glycogen oder analoges« (Diglycose?) liefert.

Glycogen-Baryt. Wenn man Glycogenlösung mit Barytwasser versetzt, erhält man Niederschläge, welche nach NASSE (745) je nach dem gegenseitigen Verhältnisse der Componenten auf 100 Thle. Glycogen von 28—42 % $Ba(OH)_2$ enthalten können und bei überschüssigem Glycogen ca. 20 % $Ba(OH)_2$ enthalten, was auf $(C_6H_{10}O_5)_5Ba(OH)_2$ deutet.

Glycogen-Bleioxyd. Bleiessig fällt Glycogenlösungen; den Bleigehalt der Niederschläge haben verschiedene Chemiker verschieden gefunden (746, 725). BIZIO (747) fand $C_{12}H_{18}PbO_{10}$. Aehnliches ist der Fall mit Gerbsäure (745).

Qualitative Reactionen s. o.

Quantitative Bestimmung siehe besonders KÜLZ (747).

Man fällt die durch abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Jodquecksilber-Jodkalium oder auch essigsaurem Zink (749) oder Chlorzink (748) gereinigten, wässrigen oder mit Hilfe von Kali bereiteten Auszüge mit 2 Vol. absolutem Alkohol, filtrirt, wäscht mit Alkohol, dann Aether aus, trocknet bei 100° und wägt, oder aber

man bestimmt die Drehung der Polarisationsebene und berechnet auf $(\alpha)_D = 211°$. S. auch SALOMON (750).

9b) Amyloïd.

Mit obigem Namen wird ausser mehreren anderen Körpern (s. w. u.) eine Substanz bezeichnet, welche jetzt nicht zu den Kohlenhydraten zu rechnen ist, welche sich theils diffus (750a), theils in Form von Körnchen unter krankhaften Verhältnissen in verschiedenen Organen des Menschen (750a), z. B. der Milz, der Niere, der Lunge, der Leber, dem Gehirn findet und mit Jod oder Jod und Schwefelsäure sich roth, violett oder blau färbt (751).

NÄGELI und CRAMER (752) sahen die im Gehirn gefundenen Körnchen *(Corpora amylacea)* als zwischen Stärke und Cellulose stehendes Kohlenhydrat an. Nach W. KÜHNE (753) enthält das in der Milz befindliche Amyloïd jedoch viel Stickstoff, und dasselbe fand C. SCHMIDT (753), welcher das Amyloïd auch nicht in Glycose umwandeln konnte. FRIEDREICH (751 a) fand, dass Salpetersäure mit den in kranken Lungen vorhandenen Körperchen die gelbe Reaction der Eiweissstoffe liefert. Hiernach ist die Aehnlichkeit mit Stärke nur eine äusserliche, und gehört dieses Amyloïd zu den Eiweissstoffen (s. a. Handwörterb. III, pag. 558). Es ist wenig zersetzlich (s. ferner Amyloïd bei Pflanzenschleim).

10. Achrooglycogen.

Das von LANDWEHR (754) aus der Weinbergschnecke hergestellte Achrooglycogen ist jedenfalls dem thierischen Gummi sehr ähnlich, doch wirken Fermente unter Zuckerbildung ein.

11. Thierisches Gummi, $C_{12}H_{20}O_{10}$.

Unter diesem Namen beschreibt LANDWEHR (755) einen amorphen Körper, welcher in den Speicheldrüsen, Schleimdrüsen, im Harn (756), in der Milch (neben Milchzucker, s. d.) vorhanden ist, durch Extraction mit kochendem Wasser in Lösung gebracht und, nach Entfernung von beigemengten Eiweissstoffen durch Zusatz von Essigsäure und etwas Eisenchlorid, durch Zusatz von Eisenchlorid- und kohlensaurem Natron oder Kupfersulfat und Natronlauge als Metallverbindung gefällt wird. Dieser Niederschlag wird zur Reinigung mit Wasser ausgekocht, darauf in concentrirter Salzsäure gelöst und in Alkohol gegossen, wodurch das thierische Gummi niedergeschlagen wird. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist es $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$, bei 120° $C_{12}H_{20}O_{10}$.

Ein von POUCHET (757) aus phtisischen Lungen hergestelltes Kohlenhydrat der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$, welches sich mit Jod nicht färbt, wird mit dem thierischen Gummi identisch sein, doch hält es nach LANDWEHR (755) noch Eiweisstoff, ebenso THUDICHUM's Kryptophansäure und BÉCHAMP's Nephrozymase (756).

In Wasser ist thierisches Gummi leicht löslich, stark schäumend, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, dreht nur schwach nach rechts.

Mit verdünnten Säuren, aber nicht mit Fermenten geht es in eine Glycose über.

Einen dem thierischen Gummi jedenfalls sehr ähnlichen Körper aus den Excrementen einer Blattlaus hat L. LIEBERMANN (756a) beschrieben.

12. Lichenin.

Flechtenstärke, Moosstärke. [Letztere Namen müssen nach HÖNIG und SCHUBERT nicht dem Lichenin, sondern dem Begleiter zukommen (1131).]

Das sogen. isländische Moos, jene medicinisch gebrauchte Flechte, welche mit Wasser gekocht gallertartig gestehende Flüssigkeiten liefert, giebt beim Extrahiren mit concentrirter Salzsäure und schleuniges Fällen des Extraktes mit Alkohol farbloses oder schwach gelbes Lichenin, $C_6H_{10}O_5$, als spröde, in kaltem Wasser quellende, in kochendem sich lösende Masse, letztere Lösung gelatinirt beim Erkalten (758).

Oder man kocht isländisches Moos (759), welches vorher durch Digeriren mit alkalischen Flüssigkeiten, Kalk oder Chlorkalk von Bitterstoff befreit ist, mehrfach mit Wasser aus, worauf sich unreines Lichenin aus den Extrakten absetzt, welches durch nochmaliges Kochen mit Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt wird. In den Auszügen soll Isolichenin gelöst bleiben. Nach HÖNIG und SCHUBERT (1131) ist neben Lichenin Stärke in amorpher Form vorhanden, welche man als Lichenin- oder Flechtenstärke bezeichnen soll.

In concentrirter Salzsäure löst es sich als glashelle Gallerte, welche durch Alkohol wieder gefällt wird, bei längerer Berührung wirkt Salzsäure umwandelnd (1131).

Jod bringt in dem Rohprodukt Bläuung hervor, besonders bläut es die durch Weingeist abgeschiedene mit Wasser gewaschene Gallerte, aber jedenfalls sehr viel weniger als Stärke, und es ist die Licheninstärke hiervon die Ursache (1131).

Mit verdünnten Säuren erwärmt, giebt Lichenin einen Syrup, aus welchem Dextrose krystallisirt (760, 1131), mit Salpetersäure soll Zuckersäure entstehen.

Bleiessig fällt einen Niederschlag, welcher annähernd $C_{12}H_{20}O_{10}$, 2PbO ist.

Eisessig giebt gallertartiges Lichenin-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ (761 a).

Mit Kali und Natron existiren auch Verbindungen.

13. A und B Amylan, $nC_6H_{10}O_5$.

Nach O'SULLIVAN in Gerste (2 % α-Amylan, 0·3 % β-Amylan), Weizen, Roggen (761). Man erschöpft Gerstenmehl mit Alkohol und extrahirt dann mit Wasser, die Lösung wird eingedampft und mit Alkohol gefällt, worauf kaltes Wasser β-Amylan löst, α-Amylan als bräunliche Masse zurücklässt, welche durch Extrahiren mit verdünnter Salzsäure, nachheriges Lösen in kochendem Wasser und Wiederfällen mit Alkohol von Aschenbestandteilen befreit wird. Beide drehen links:

α-Amylan . . . . $(\alpha)j = -24°$ (22—26°)
β-Amylan . . . . $(\alpha)j = -73°$ (72—74°).

Letzteres geht durch Behandeln mit Kalkmilch in eine dem α-Amylan im Aeusseren ähnliche —146° (144—148) drehende Modifikation über.

Beide Amylane gehen beim Erwärmen mit Säure in »Traubenzucker« über, und die Glycose aus (α)-Amylan krystallisirt mit $\alpha j = +57—58$ $[(\alpha)_D = \text{ca. } 51{\cdot}5°]$.

Die specifische Drehung ist also diejenige der Dextrose.

B. Inulin und Nahestehendes, welches, soweit bis jetzt bekannt, zur Lävulose-Reihe gehört.

Analog der Reihe der Stärke und der aus ihr durch Hydrolyse entstehenden rechtsdrehenden Produkte, deren letztes die Dextrose ist, existirt die ähnliche Reihe des Inulins, welches sich in andere linksdrehende Produkte und schliesslich Lävulose verwandelt, doch ist diese Reihe, soweit es sich jetzt übersehen lässt, weniger ausgedehnt, indem das erste, der Stärke genau analoge Produkt (772) und, wie es scheint, auch einige Zwischenprodukte fehlen. Uebrigens ist diese Reihe weniger studirt als die Reihe der Stärke.

1. Inulin, $C_6H_{10}O_5$.

Dahlin, Helenin (nicht zu verwechseln mit dem Inula-Campher, $C_{21}H_{28}O_3$, welcher auch Helenin oder Hellenin genannt wird), Alantin, Menyanthin, Synantherin, Sinistrin (s. u. Sinistrin).

Ein dem Amylodextrin entsprechender, in warmem Wasser leicht löslicher Stoff, welcher ziemlich leicht in Sphärokrystallen gewonnen werden kann.

Häufig in mehrjährigen Compositen (762) oder Synanthereen, meist in den Wurzeln, resp. Knollen, und zwar stets in aufgelöster oder gallertartiger Form vorhanden. So in den Knollen der Georginen *(Dahlia pinnata)*, der Alant- und Cichorienwurzel, in geringer Menge und zuweilen in den Topinambur-Knollen *(Helianthus tuberosus)*, ferner in den Stengeln von *Solanum Dulcamara*, Pilzen, der Lerp-Manna (762, 763, 764, 764a) etc. Das Inulin spielt in den oben genannten Pflanzen dieselbe Rolle wie bei anderen die Stärke, indem es die Form ist, in welcher das als Reservestoff für die folgende Vegetationsperiode erforderliche Kohlenhydrat im Herbste niedergelegt wird.

Da das Inulin in den betreffenden Pflanzentheilen gelöst vorkommt, so genügt bei frischen, saftigen Pflanzentheilen, wie z. B. den Georginenknollen, die Zerkleinerung und Gewinnung des Saftes durch Reiben, Pressen und Auskochen, bei getrockneten Pflanzentheilen, wie der Alant-, Cichorien- oder Löwenzahnwurzel muss man mit Wasser kochen und abpressen, um Lösungen zu bekommen, aus welcher sich das Inulin nach eventueller Entfernung anderer Stoffe in mikrokrystallinischer Form abscheidet. Aus Lerp-Manna gewinnt man es auf obige Weise, nachdem die Manna vorher mit Weingeist von anderen Stoffen befreit ist (764a).

Zur Darstellung benutzt man am besten Georginen-(Dahlien-) Knollen im Herbste. Man kocht den Brei der zerriebenen Knollen mit Wasser und etwas kohlensaurem Kalk mehrfach aus, concentrirt die Auszüge und

lässt sie gefrieren, hierdurch scheidet sich das Inulin schneller aus als durch blosses Hinstellen; das abgeschiedene unreine Inulin wird durch mehrfaches Aufkochen in warmem Wasser, Filtriren und Gefrieren schliesslich weiss und rein erhalten (765). Man wäscht es dann mit Alkohol und Aether aus und erhält es so nicht als harte Stücke, sondern als zerreibliche, poröse Masse oder Pulver. Schleim und andere Unreinigkeiten kann man mit Bleiessig entfernen, muss sich jedoch vor der invertirenden Wirkung der bei der Entfernung des Bleis freiwerdenden Essigsäure durch Zusatz von kohlensaurem Kalk oder Magnesia schützen.

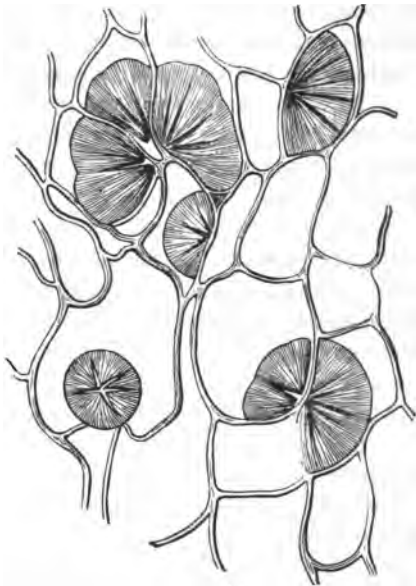


Fig. 20.
Sphärokrystalle von **Inulin.** Mikroskopischer Dünnschnitt durch eine in Alkohol gelegte Georginenknolle.

Das Inulin besteht so hergestellt aus sehr kleinen, das Licht polarisirenden Sphärokrystallen grösser erhält man letztere, wenn das Inulin sich langsam abscheidet, wie beim Ueberschichten wässriger Lösungen mit Alkohol, und besonders beim Einlegen von Inulin haltenden Pflanzentheilen in starken Alkohol (Fig. 20). Lässt man feuchtes Inulin ohne Alkohol und besonders Aether trocknen, so bildet es harte, hornartige Stücke.

Die Zusammensetzung ist diejenige eines Kohlenhydrates $nC_6H_{10}O_5 + H_2O$, und KILIANI fand für bei 100°

getrocknetes Inulin $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$. Leicht hält auch das reinste Inulin noch Spuren Asche und stickstoffhaltige Substanz.

Das specifische Gewicht des Inulins ist nach DUBRUNFAUT und DRAGENDORFF 1·46—1·47, nach KILIANI 1·3491 (auf Wasser von 4° bezogen) (763, 765).

Inulin dreht links. $(\alpha)_D$ der bei 100° getrockneten Substanz = — 36—37° (766, 767), für Substanz aus *Dahlia, Inula* und *Cichorium* (früher war etwas verschiedene Drehung, je nach dem Rohmaterial, gefunden).

Inulin ist in warmem Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich aber langsam wieder ab, wahrscheinlich, indem übersättigte Lösungen entstehen. Gefrieren der Lösungen und Alkoholzusatz wirken beschleunigend.

Die Lösungen sind etwas opalisirend (fast wie Glycogenlösungen). Jod giebt keine Färbung. FEHLING'sche Lösung wirkt bei kurzem Erwärmen nicht ein, wohl aber nach längerem Kochen mit Wasser oder dem Erwärmen mit Säuren, weil Inulin hierbei der Hydrolyse verfällt (s. u.). Ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid werden reducirt (766).

Bei gelindem Erhitzen liefert Inulin gummiartige, süssschmeckende, linksdrehende Stoffe, das Pyrinulin. Von HÖNIG und SCHUBERT (1134) ist dies näher untersucht. Sie erhitzten Inulin für sich und mit Glycerin auf successiv gesteigerte Temperatur und erhielten Produkte, deren Linksdrehung mehr und mehr abnahm, ja in Rechtsdrehung überging, und welche mehr und mehr zunehmende Reductionskraft besassen. Die Stoffe sollen den Dextrinen an die Seite zu stellen sein.

Inulin unterliegt viel leichter als z. B. Stärke der Hydrolyse.

Schon längeres Erhitzen mit Wasser genügt hierzu, nach 30—40 stündigem Erwärmen auf 100° ist Inulin in Lävulose umgewandelt (nach DRAGENDORFF muss man länger erhitzen). Sehr viel schneller gelingt dies mit sehr

verdünnten Säuren, es ist bis jetzt in der so entstehenden Glycose nur Lävulose nachgewiesen (768).

Wie bei der Stärke entstehen aber bei längerer Einwirkung von Wasser und Säuren Zwischenprodukte. So nach DRAGENDORFF bei 10 Stunden langem Erhitzen mit Wasser Metinulin (769), eine durch Alkohol fällbare, dem Inulin sehr ähnliche Substanz. Ferner bei 40—50stündigem Erhitzen Levulin (Lävulin), eine durch mässigen Alkoholzusatz (3 Vol. Alkohol von 87%) nicht, wohl aber durch absoluten Alkohol fällbare, optisch inactive, amorphe Substanz. Beide werden leicht weiter in Lävulose umgewandelt.

Augenscheinlich ist dies Lävulin identisch mit dem von VILLE und JOULIE (770), von POPP (771) und von DIECK und TOLLENS (772) aus Topinambur-Knollen abgeschiedenen Lävulin (s. d.); das dem Inulin noch sehr nahe stehende, eigentlich nur etwas löslichere Metinulin wird dem Inuloïd POPP's (773) aus den Dahlienknollen nicht fern stehen.

Concentrirte kalte Schwefelsäure bildet eine gepaarte Säure (1134).

Mineralsäuren bilden mit Leichtigkeit neben Ameisensäure und Humin Lävulinsäure (774).

Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure, Ameisensäure, Traubensäure, Glycolsäure, Glyoxylsäure (?), also den aus Lävulose entstehenden Produkten. Schleimsäure, Aepfelsäure, Essigsäure entstehen hierbei nicht (775).

Brom und Silberoxyd geben Glycolsäure (775).

Alkalische Basen lösen Inulin leicht, indem Verbindungen entstehen (s. u.). Beim Erhitzen mit Barytlösung auf 150° entsteht Gährungsmilchsäure (775).

Fermente wie Diastase, Speichel, Hefe, Invertin (775) wirken wenig oder nicht ein (776).

Natrium-Amalgam wirkt auf das Inulin nicht ein.

Verbindungen des Inulins.

Inulinlösung und Natron geben auf Zusatz von Alkohol Inulin-Natrium, $C_{12}H_{19}O_{10} \cdot Na$ oder $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ (777), dies ist linksdrehend, $(\alpha) = 33°$ (766).

Inulin-Kalium hält etwas mehr Kalium (777).

Inulinlösung giebt mit Barytwasser, Bleiessig und Ammoniak, Galläpfelaufguss etc. Niederschläge und verhindert die Fällung von Kupfervitriol durch überschüssiges Alkali.

Essigsäure-Anhydrid bildet Tri-, Tetra-, Penta-, Hex- und Heptacetat, $C_{12}H_{17}O_{10}(C_2H_3O)_3$ etc. [SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (778)], welche nach FERROUILLAT und SAVIGNY (767) je nach der Herkunft des Inulins etwas verschieden sein sollen (obige Formel von F. und S.), was LESCOEUR und MORELLE (766) in Abrede stellen.

2. Inuloïd, $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (773).

Ist in unreifen Topinambur- oder Dahlienknollen enthalten, dem Inulin in allen sonstigen Eigenschaften gleich, nur löslicher als jenes in Wasser (100 Thle. Wasser von 19—20° C. lösen nach POPP 0·985 Thle. Inulin und 1·895 Thle. Inuloïd). POPP glaubt, dass es mit Lävulin (Synanthrose, s. d.) in Verbindung vorkomme.

Es liefert mit basisch schwefelsaurem Kupferoxyd eine annähernd $C_6H_{10}O_5 \cdot CuO$ zusammengesetzte Verbindung, mit Barytwasser und Alkohol, $C_6H_{10}O_5 \cdot BaO$.

Vielleicht ist Inuloïd identisch mit DRAGENDORFF's Metinulin.

3. Lävulin, $C_6H_{10}O_5$.

Levulin, Synanthrose.

Im Safte der Topinambur-Knollen *(Helianthus tuberosus)* im Frühjahr oder Sommer neben Inulin, im Herbste neben einem rechtsdrehenden Gemenge von Glycosen in der Menge von 8—12ꝑ.

Besonders von VILLE und JOULIE (770), DRAGENDORFF (779), DUBRUNFAUT (768), POPP (771), DIECK und TOLLENS (772), ferner WEYHER VON REIDEMEISTER (779a) studirt. POPP hatte den Namen Synanthrose gewählt, dieser ist jedoch ungeeignet, da das Lävulin keine Zuckerart ist.

Lävulin ist nach ETTI (780) auch in der Eichenrinde vorhanden, sowie nach MÜNTZ (781, 779a) in

Roggenkörnern, besonders in unreifen, von deren Trockengewicht sie am 25. Mai 45% ausmachte.

Man erhält es aus Topinambursaft; dieser wird mit Bleiessig von Fällbarem befreit, nach dem Ausfällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff mit Magnesia gesättigt, abgedampft, mit Alkohol von 60% extrahirt, und diese Lösung mit Alkohol und Aether gefällt (772). Auch aus getrockneten Topinamburknollen ist es darzustellen (779a).

So erhält man poröses, fast weisses Lävulin, welches bei 100—110° getrocknet $nC_6H_{10}O_5$ ist, während es über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist (771).

Es ist optisch inactiv oder wenigstens fast inactiv und indifferent gegen FEHLING'sche Lösung. Mit Säuren wird es leicht in linksdrehende Glycose von $(\alpha)_D =$ — 46·8° (auf das angewandte Lävulin berechnet = 52°) wohl ein Gemenge von Lävulose mit einer rechtsdrehenden Glycose, vielleicht Dextrose, verwandelt.

Mit Hefe gährt es leicht (772) (Anwendung der Topinamburknollen in der Brennerei).

Mit Kali, Baryt resp. Bleiessig und Alkohol entstehen Verbindungen:

Lävulin-Baryt, $C_{12}H_{18}BaO_{11}$($C_{12}H_{20}BaO_{11}$?) und

Lävulin-Bleioxyd, $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$ (771, s. a. 779a).

Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure und Zuckersäure (?) (770).

Salpetersäure und Schwefelsäure bilden eine explodirende Nitroverbindung (771).

Kochen mit Säure liefert Lävulinsäure (772).

4. Lävulosan, $C_6H_{10}O_5$ (771a).

Levulosan, Saccharid.

Amorphes Gummi, welches sich beim Erhitzen des Rohrzuckers auf 160° bilden soll, indem der Rohrzucker zu Dextrose und Lävulosan zerfallen soll.



$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulosan.}}{C_6H_{10}O_5}$$

Man lässt dieses Gemenge in wässriger Auflösung mit Hefe gähren, wodurch die Dextrose zerstört wird. Auch Lävulose bildet beim Erhitzen Lävulosan.

Schwach rechtsdrehend. $(\alpha)j$ = ca. 15°. Mit verdünnten Säuren oder auch durch lange Zeit einwirkende Hefe wird es in Lävulose zurückverwandelt. Aehnlich wirkt kochendes Wasser.

S. a. Invertzucker (143) (s. o. pag. 95).

5. Triticin, $C_6H_{10}O_5$ (782) oder $C_{12}H_{22}O_{11}$. (779 a).

Aus der Queckenwurzel *(Triticum repens)* von H. MÜLLER (782) und von REIDEMEISTER (783, 779 a) hergestelltes Gummi. Man extrahirt mit schwachem Alkohol, reinigt durch mehrfaches Ausfällen der Unreinigkeiten mit Bleiessig, dampft ab, fällt mit Alkohol und reinigt weiter durch Dialyse gegen Wasser (782). So werden $1\frac{1}{2}$—$2\frac{0}{0}$ der Wurzel erhalten.

Stark linksdrehend (782). $(\alpha)_D = -44-50{\cdot}1°$ (779 a) ($-50{\cdot}1°$ liegt in der Mitte der für α- und β-Amylan angegebenen Zahlen, s. o. pag. 199).

Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Mit conc. Schwefelsäure entsteht Triticin-Schwefelsäure, welche amorphe Salze liefert.

Mit Kali, Baryt und Blei sind Verbindungen hergestellt, ebenfalls ein Triticin-Nitrat.

Mit Diastase und mit verdünnten Säuren entsteht Lävulose (779 a).

Mit Hefe gährt Triticin nicht.

6. Irisin, $C_{36}H_{62}O_{31}$ (784).

Von WALLACH in der Wurzel von *Iris pseudacorus* gefunden, dem Inulin sehr ähnlich. (Der Drehung nach stimmt es mit Triticin überein, und es ist vielleicht mit letzterem identisch. T.)

Der aus zerriebenen, mit Wasser zerrührten Wurzeln gepresste Saft wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, mit Alkohol versetzt und das gefällte Irisin abfiltrirt und bei 100—120° getrocknet. Es bildet eine weisse, kaum krystallinische, pulverige Masse oder ist glasartig spröde, es löst sich nicht sogleich in kaltem Wasser, jedoch schnell in warmem Wasser auf.

Es dreht stärker links als Inulin $(\alpha)_D = -50-51°$. FEHLING'sche Lösung wird schon nach sehr gelindem Erwärmen mit Säure reducirt. Jod giebt keine Reaction. Jodwasserstoff, dann Natron giebt Jodoform. Concentrirte Salzsäure giebt Lävulinsäure. Es ist wenigstens 4 Mal leichter als Inulin in Wasser löslich, diese Lösung giebt mit Baryt Fällung.

Irisin ist vielleicht in anderen Monocotyledonen auch vorhanden.

7. Sinistrin (785), Scillin (786), $C_6H_{10}O_5$.

Sinistrin ist auch ein alter Name für Inulin (s. d.). Aus der Meerzwiebel (*Urginea Scilla*) von SCHMIEDEBERG (785), von RICHE und REMONT (786) (*Scille maritime*) und von WEYHER VON REIDEMEISTER (779a) hergestelltes Gummi. Meerzwiebelpulver wird mit Wasser angerührt und mit Bleiessig versetzt. Aus dem entbleiten Filtrate wird das Sinistrin durch Kalkmilch als Kalkverbindung oder durch Baryt als Barytverbindung gefällt, und aus der letzteren das Sinistrin mit Kohlensäure und etwas Oxalsäure in Freiheit gesetzt, schliesslich abgedampft, mit Alkohol gefällt und getrocknet. RICHE und REMONT stellen es ohne Anwendung von Bleiessig aus dem sorgfältig neutralisirten Presssaft der Meerzwiebeln her.

Löst sich in Wasser sehr leicht wieder.

Stark linksdrehend, $(\alpha)_D = -34{\cdot}6°$ (779a) $-41{\cdot}4°$ (785), $(\alpha)_j = 44-45°$ (786). Speichel und Diastase sind ohne Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure führt es in ein Gemenge von Lävulose und etwas einer inactiven Glycose (?) über.

Die Barytverbindung des Scillins ist $(C_6H_{10}O_5)_4BaO$ (786).

Triticin, Irisin, Sinistrin und Scillin sind sehr ähnlich, vielleicht identisch.

C. Saccharo-Colloïde, aus welchen u. a. Galactose erhalten ist.

Diese Gruppe umfasst z. Thl. die als »Gummi« und »Pflanzenschleim« bekannten Stoffe, nämlich diejenigen, welchen das von GUÉRIN (867) als charakteristisch für die Gummiarten aufgestellte Kennzeichen der Bildung von Schleimsäure beim Behandeln mit Salpetersäure zukommt. Es sind jedoch nicht alle Gummi- und Schleimarten hierher zu rechnen, da Schleime existiren, welche keine Schleimsäure geben, z. B. Salep- und Quittenschleim. Die Schleimsäure entsteht wohl nur dann, wenn in den ursprünglichen Gummi- oder Schleimarten Galactosegruppen vorhanden sind, was zwar vielfach, aber nicht immer der Fall ist.

1. Lävulan, $C_6H_{10}O_5$.

Aus einem gallertartigen Absatz einer Abfallslauge vom STEFFEN'schen Zuckerfällungsverfahren hat v. LIPPMANN (788)

ein dem Dextran im Aeusseren sehr ähnliches Kohlenhydrat hergestellt, welches aber sehr stark linksdrehend ist, $(\alpha)_D = -221°$.

Der genannte Absatz wird nach dem Auskneten mit Wasser und Alkohol mit Kalkmilch gekocht und so in Lösung gebracht, der Kalk mit Kohlensäure entfernt und das Lävulan aus der eingedampften Lösung durch wiederholtes Fällen mit salzsäurehaltigem Alkohol gewonnen. So ist es in Wasser leicht wieder löslich. Mit absolutem Alkohol wird es in kaltem Wasser unlöslich (nach LIPPMANN wasserfrei), löst sich aber in kochendem Wasser, diese Lösung bildet nach dem Erkalten eine sehr feste Gallerte.

Mit Salpetersäure bildet es Schleimsäure.

Mit verdünnten Säuren entsteht Lävulose.

Lävulan schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Im Allgemeinen verhält es sich wie Dextran und γ-Galactan.

2. α-Galactan, $C_6H_{10}O_5$.

Galactin.

Von MÜNTZ (789) aus Leguminosen, besonders Luzernesamen (es beträgt 42 % der Samenschalen), extrahirtes Gummi, welches stark rechtsdrehend ist, $(\alpha)_j = 84{\cdot}6°$, und mit Säuren in Glycosen übergeführt wird, aus welchen Galactose krystallisirt.

Mit Salpetersäure entsteht viel Schleimsäure.

Aus Sojakörnern hat LEVALLOIS (789 a) eine süssschmeckende, amorphe Masse erhalten, welche er als »Zucker« betrachtet. Sie ist indifferent gegen FEHLING'sche Lösung, $(\alpha)_D = +115°$.

Durch Erwärmen mit Säuren wird sie reducirend und vermindert ihr Drehungsvermögen auf +35°. Sie gährt leicht mit Hefe.

Mit Salpetersäure bildet sie Schleimsäure.

Letztere Eigenschaft nähert den Sojazucker dem ebenfalls aus Leguminosen erhaltenen α-Calactan, und ferner besonders der mit $(\alpha)_D = 104{\cdot}5°$ begabten Raffinose (s. pag. 156).

3. β-Galactan, Paragalactan und γ-Galactan, $C_6H_{10}O_5$.

a) β-Galactan, $C_6H_{10}O_5$.

Ein Kohlenhydrat der Lupinensamen, welches von BEYER (790) und EICHHORN (791) unrein erhalten, von E. SCHULZE und STEIGER (792) rein hergestellt und untersucht ist, s. a. (1173).

Man erhält es durch Extraction der Lupinensamen mit 80 proc.

Alkohol und Reinigen der gelösten Substanz mittelst Ausfällung anderer Stoffe durch Gerbsäure, Bleizucker, Phosphorwolframsäure und schliesslicher Fällung des β-Galactans durch absoluten Alkohol.

Stark rechts drehend, $(\alpha)_D = + 148{\cdot}7^\circ$.

Jod giebt keine Färbung.

Salpetersäure liefert Schleimsäure.

Diastase ist ohne Einwirkung. Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure geben Galactose.

Essigsäure-Anhydrid liefert

β-Galactan-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$. Schmp. 101° bis 102°, löslich in einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure.

b) Paragalactan, $C_6H_{10}O_5$.

Neben β-Galactan im Endosperm des Lupinensamens (793); es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löst sich aber beim Behandeln mit verdünnten Säuren, indem Galactose entsteht, ferner in 10proc. Kalilauge beim Erwärmen. Aus dieser Lösung fällt Alkohol eine Kaliumverbindung.

Mit Essigsäure-Anhydrid entsteht Paragalactan-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$, dessen Schmp. 225° ist, unlöslich in einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure.

c) γ-Galactan, $C_6H_{10}O_5$.

Von v. LIPPMANN (794) durch Eindampfen des mit Kohlensäure und Oxalsäure von Kalk befreiten Waschwassers vom Scheidekalk der Rüben-Zuckerfabriken hergestellt. Aus dem Syrup scheidet sich allmählich ein dicker, schleimiger Niederschlag ab, welcher dem unlöslichen Dextran oder Lävulan im Aeusseren ähnlich, aber stark rechtsdrehend ist und Schleimsäure mit Salpetersäure giebt. Man knetet mit Wasser und Alkohol aus, löst durch Kochen in Kalkmilch, leitet Kohlensäure ein und dickt die klar abgezogene Lösung ein, mit Alkohol erhält man dann das gereinigte γ-Galactan.

Es ist in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser quillt es, falls es getrocknet war, nur auf. $(\alpha)_D = + 238^\circ$. Mit Salpetersäure entsteht viel Schleimsäure, mit verdünnter Schwefelsäure Galactose.

Das γ-Galactan ist dem α-Galactan von MÜNTZ, dem β-Galactan aus Lupinen sehr ähnlich, unterscheidet sich von ihnen aber durch die sehr hohe specifische Drehung, von Dextran unter-

scheidet es sich durch die Bildung von Galactose und Schleimsäure, von Lävulan durch die Rechtsdrehung.

d) δ-Galactan, $C_6H_{10}O_5$.

Gelose (dieser Name ist zu verbessern, da die Endung »ose« nur den Zuckerarten zukommt).

Aus Agar-Agar? *(Mousse de Chine)* hat PAYEN (796) durch Erschöpfen mit verdünnter Salzäure, Wasser, verdünntem Ammoniak ein von ihm »Gelose« genanntes Kohlenhydrat isolirt, von welchem 1 Thl. mit 500 Thln. Wasser eine Gallerte. bildet.

R. BAUER (797) hat Agar-Agar mit Wasser gekocht und aus dem Filtrat durch Alkohol ein Kohlenhydrat $C_6H_{10}O_5$ gefällt, welches dem Galactan sehr ähnlich ist, dessen Polarisation jedoch nicht bestimmt werden konnte.

Beim Kochen von 125 Grm. Agar-Agar mit 1½ Liter Wasser und 30 Grm. Schwefelsäure entstehen nach BAUER Glycosen, aus welchen durch Behandeln mit Alkohol etc. Galactose isolirt wurde, s. a. KOCH (860).

GREENISH (798) hat aus Ceylon-Moos *(Fucus amylaceus)* sieben verschiedene Kohlenhydrate, darunter die sogen. Gelose von der Formel $C_{24}H_{38}O_{19}(= 4C_6H_{10}O_5 - H_2O)$ und durch Einwirkung von Säure auf diese ebenfalls Galactose erhalten, ferner ein Zwischenprodukt zwischen Schleim und Galactose von $(\alpha)_D = +31{\cdot}9°$; ferner wurde mit Salzsäure REICHARDT's Pararabin (s. d.) gewonnen, dies lieferte durch Kochen mit Säure Dextrose. GREENISH erhielt endlich Metarabin, Holzgummi, Cellulose (s. d.).

Eine 1½—2proc. Agar-Agar-Abkochung, welche zur festen Gallerte erstarrt, dient, mit den nöthigen Nährsubstanzen versehen, als fester Nährboden für Pilzkulturen nach KOCH'scher Methode (799).

4. Gummi aus Hefe.

Ein Schleimsäure lieferndes Gummi lässt sich nach SCHÜTZENBERGER aus Hefe isoliren (800).

5. Carragheen-Schleim.

Der Knorpeltang oder das Carragheen-Moos, die bekannte Meeresalge *(Fucus crispus)*, löst sich beim Kochen mit Wasser zum grossen Theil auf, und aus diesem Schleim wird der reine Carragheen-Schleim mit Alkohol und Salzsäure gefällt (801, 802).

Mit verdünnter Säure gekocht, liefert das Carragheen-Moos neben Gummi etc. ein Glycosengemenge, aus welchem Galactose krystallisirt [HÄDICKE, BAUER und TOLLENS (360)].

Mit Salpetersäure liefert das Moos ca. 22 % Schleimsäure (803).

Nach STEINBERG (804) sind im Carragheen-Moos zuweilen geringe Mengen Stärke vorhanden.

D. Als **Gummi, Pflanzenschleim** u. s. w. bekannte Saccharo-Colloïde, aus welchen bei der Hydrolyse verschiedene Glycosen (u. a. zuweilen **Galactose**) oder auch **Arabinose** abgeschieden sind.

In recht vielen verschiedenen Pflanzen findet Bildung und Ausscheidung dicker Flüssigkeiten statt, welche nach aussen gelangen, an der Luft eintrocknen und als Gummi arabicum, Kirsch- oder Pflaumengummi, ferner Traganth, sowie mit harzigen Substanzen gemengt, welche das Liquidum milchig (Milchsaft) machen, als sogen. Gummiharze bekannt sind. (Von letzteren mögen hier z. B. Myrrhe, Galbaum, *Ammoniacum, Asa foetida* etc. erwähnt werden, welche officinell sind oder waren.)

Diese »Gummi« entstehen entweder durch allmähliche Auflösung der Zellen sammt den Wänden, also durch regressive Metamorphose, oder aber sie sind Produkte des Stoffwechsels [s. die botanische Literatur (805)]. WIESNER (1133) nimmt ein »Gummiferment« an, welches die Fähigkeit, Cellulose in Gummi zu verwandeln, besitzt, dagegen nicht diejenige, Stärke in Zucker umzuwandeln. Gummi arabicum hindert sogar die verzuckernde Kraft der Diastase.

Von diesen Gummis (resp. den nach Extraction der Gummiharze mit Alkohol bleibenden Rückständen) werden einige von Wasser zu der bekannten dicklichen Lösung leicht aufgenommen und sind als eigentliche Gummiarten bekannt (Gummi arabicum oder Arabin), andere lösen sich (wie der Traganth) nur theilweise, indem sie sehr stark aufschwellen und beim Versuche des Filtrirens einer

dünnen Lösung viel Gallerte auf dem Filter lassen. Meist werden sie als Gemenge von Arabin und »Pflanzenschleim« oder »Bassorin« aufgefasst.

Schwer ist die Grenze zwischen diesen Modificationen zu ziehen, so besteht z. B. das Kirschgummi aus wenig »Bassorin« und viel »Arabin«, und andererseits ist in den weiteren, als eigentliche »Pflanzenschleime« bekannten Stoffen wahrscheinlich neben dem eigentlichen »Schleim« stets auch »Gummi« oder »Arabin«, d. h. wirklich in Wasser lösliche einigermaassen filtrirbare Substanz vorhanden.

Die Gummiarten besitzen die Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche vielleicht sehr vergrössert werden muss. Sie sind in Alkohol unlöslich.

Sie reduciren FEHLING'sche Lösung nicht, werden jedoch durch Erhitzen mit Säure reducirend, indem durch Hydrolyse Glycosen entstehen. Unter diesen sind je nach dem angewandten Material verschiedene nachgewiesen, besonders Galactose und Arabinose.

Da die Arabinose nach den neuen Resultaten KILIANI's $C_5H_{10}O_5$ ist und folglich nicht mehr zu den Glycosen, $C_6H_{12}O_6$, gehört, liegt die Annahme nahe, dass auch die Stoffe, aus welchen sie entsteht, nicht nach der Formel $nC_6H_{10}O_5$ konstituirt sind, also auch, wenigstens z. Thl., nicht vollständig zu den eigentlichen Kohlenhydraten gehören. Da jedoch neben Arabinose häufig echte Glycosen, wie Galactose, oder wenigstens Syrupe, in welchen man Dextrose, Lävulose etc. vermuthen kann, entstehen, so ist wohl einstweilen am besten, die nun folgenden Stoffe und sogar die Metapectinsäure oder Arabinsäure, welche als Hauptprodukt der Hydrolyse Arabinose liefert, fürs erste in den Kohlenhydraten zu lassen, um so mehr, da sogar die für die Arabinsäure angegebenen Analysen-Resultate ebenso gut oder besser für $C_{12}H_{22}O_{11}$ und $C_6H_{10}O_5$ als für $C_{10}H_{18}O_9$ und $C_5H_8O_4$ stimmen.

1. Gummi arabicum. Arabin. Arabinsäure. Metapectinsäure (s. a. Pectinstoffe).

In Nubien, Arabien, Guinea, am Senegal und in anderen Theilen von Afrika trocknet der aus der Rinde, bes. von Acacia-Arten hervortretende Saft zu kleineren oder grösseren, reinen oder mit Holztheilchen vermischten Stücken zusammen, welche meist, wenn sie klein, hell und rissig sind, Gummi arabicum, wenn sie grösser und härter sind, Gummi Senegal genannt werden. Andere Gummisorten kommen von Indien, Australien etc. Das Gummi hält ca. 3% Asche und ist der Hauptsache nach das säuerlich reagirende Arabin oder die Arabinsäure mit Kalk, Kali etc. verbunden. S. über Asche von Gummiarten (808).

Das Gummi arabicum löst sich in Wasser zu der bekannten schleimigen Flüssigkeit, welche zum Kleben, in der Medizin etc. dient; wenn es auf 150° erhitzt wird, wird es z. Thl. unlöslich, und das Gummi nimmt dann die Eigenschaften des Kirschgummis an (807, 807a).

Ueber Arabin aus Rüben s. u.

Man erhält die Arabinsäure durch Fällen der mit Salzsäure vermischten Gummilösung mit Alkohol in Flocken, welche mit Alkohol ausgewaschen beim Trocknen glasig und hart werden (806).

Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Arabinsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$, bei 120° getrocknet ist sie $C_6H_{10}O_5$ (809).

Die noch feuchte Arabinsäure löst sich leicht wieder in Wasser, und diese Lösung wird durch Alkohol ähnlich, wie es beim Glycogen der Fall ist, nur dann leicht gefällt, wenn etwas Säure oder Salz zugesetzt wird; die getrockneten harten Stücke dagegen quellen in Wasser nur auf, denn sie sind nach Fremy in Metaarabinsäure oder Cerasin übergegangen, und nach Barfoed (809) geht die von ihm »Gummisäure« genannte Arabinsäure in unlösliche Gummisäure oder Metagummisäure

über. Die unlöslich gewordene Substanz löst sich jedoch auf Zusatz von etwas Alkali auf.

Die Arabinsäure besitzt schwach saure Reaction und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus.

Arabin oder wohl die unlösliche Modification, das sogen. Metaarabin, ist ebenfalls im Gewebe fleischiger Wurzeln, besonders der Zuckerrüben in manchen Jahren, enthalten, früher unter dem Namen Metapectinsäure oder Cellulosesäure *(Acide cellulique)* von FREMY (821), später von SCHEIBLER (810) als Arabinsäure beschrieben und mit FREMY's Säure identisch gefunden. Nach SCHEIBLER zieht man mit Wasser und Alkohol erschöpftes Rübenmark mit Kalkmilch aus, und fällt aus dieser Lösung durch Zusatz von Essigsäure und Alkohol die Arabinsäure, welche dieselben äusseren Eigenschaften wie die aus Gummi arabicum erhaltene besitzt; $(\alpha)_D = -88{\cdot}7^\circ$ (810) ($1\frac{1}{3}$ Mal die Drehung des Rohrzuckers nach links), doch drehte die Arabinsäure aus Rüben anderer Jahre zuweilen auch rechts. Früher fällte SCHEIBLER die Lösung von metapectinsaurem Kalk, welche mit kohlensaurem Ammon von Kalk befreit war, mit Bleiessig und zersetzte diesen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Das Schwefelblei blieb hierbei zuweilen gelöst, ähnlich wie STÜDE (822) es bei dem Everniin (s. d.) fand.

Arabinsäure geht aus den Rüben zuweilen in den Zuckersaft über, passirt die ganze Zuckerbereitung, gelangt in die Melasse und in den Melassekalk (s. o.), worin sie von v. LIPPMANN (823) sowie BODENBENDER und PAULY (824) gefunden ist.

Das polarisirte Licht wird von Arabinsäure bald links, bald rechts gedreht (810); beim Kochen mit Säuren tritt Rechtsdrehung und Reductionskraft auf, der so entstehende Stoff ist bald Arabinose, bald Galactose oder wahrscheinlich stets ein Gemenge in verschiedenem Verhältniss, indem jedenfalls die Arabinsäure gemengter Natur ist.

Beim Studium der aus Arabinsäure entstehenden Glycosen ist man meist vom Gummi arabicum ausgegangen. SCHEIBLER (810) erhielt (neben Syrup) zuerst Arabinose, KILIANI (811) dagegen (aus anderem Gummi arabicum) Galactose, CLAËSSON (812) wieder Arabinose, und SCHEIBLER (813) wie v. LIPPMANN (814) und auch KILIANI (815) stellten die Existenz und Bildung der Arabinose fest (s. Arabinose).

O'SULLIVAN (816) erhielt aus Gummi arabicum gleichzeitig 3 Glycosen, von welchen jedoch zwei anscheinend Arabinose und Galactose sind. Ferner entstehen nach O'SULLIVAN aus Gummi arabicum mit verdünnter Schwefelsäure verschiedene Säuren (Arabinosesäuren) von complicirter Formel wie $C_{23}H_{38}O_{22}$ und andere, welche sich durch die Differenz $C_6H_{10}O_5$ von dieser unterscheiden.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° bildet Gummi arabicum eine reducirende, nicht gährungsfähige Flüssigkeit (549).

Mit Salpetersäure liefert Gummi arabicum je nach dem Ursprung 14—38% Schleimsäure (815), linksdrehendes Gummi hat mehr Schleimsäure gegeben als rechtsdrehendes (815), und es scheint, dass die wenig Schleimsäure gebenden Sorten vorzugsweise Arabinose, die andern Galactose liefern.

GUÉRIN hat eine ein schwer lösliches Ammonsalz liefernde Säure, wahrscheinlich Zuckersäure, erhalten (817).

Mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure erwärmt liefert Gummi arabicum Furfurol (816a) (s. Arabinose) (STONE und TOLLENS).

Mit Phloroglucin und Salzsäure liefert Arabinsäure eine intensiv kirschrothe Färbung [IHL (1177)] (s. a. Arabinose).

Von sonstigen Zersetzungen der Arabinsäure oder des Gummi arabicum möge hervorgehoben werden, dass rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure verpuffende Nitrate liefern (817a), dass Jod und doppelt

kohlensaures Kali etwas Jodoform geben, und dass die übrigen Reagentien wie Chlor, Kali, Ammoniak ähnlich wie auf andere Kohlenhydrate einwirken (818).

Mit Kalk destillirt giebt Gummi mehr Aceton als Metaceton, während bei Stärke das Gegentheil der Fall ist (435).

Arabinsäure liefert zahlreiche Salze, welche aus dem Gemenge von Gummilösung und den Basen oder auch Salzen direkt oder auf Zusatz von Alkohol ausfallen. Bleiessig fällt Gummilösung, Borax wirkt verdickend, Eisenchlorid fällt Gallerte (807 a). Im Kalksalz mit nicht überschüssiger Base fand z. B. NEUBAUER 2·15—2·50% CaO.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht nach SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (819) Tetra- und Pentacetylarabin, welchen die Autoren folgende Formeln $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$ und $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ [$= C_{12}H_{16}O_6(C_2H_3O_2)_4$ und $C_{12}H_{15}O_5(C_2H_3O_2)_5$] zuschreiben, indem sie dem Arabin die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ geben.

Fermente wie Hefe und Diastase sind ohne Einfluss. Salzsäure haltender Magensaft dagegen wirkt glycosebildend (820).

2. Kirschgummi. Cerasin.

Das Gummi (836) der Kirschen-, Pflaumen- und Mandelbäume löst sich nur unvollkommen in Wasser, und beim Passiren des Schleims durch ein Tuch bleibt eine Gallerte, welche als Cerasin (1174) oder Bassorin, vielleicht auch Metaarabin bekannt ist. Mit Kalkwasser geht sie wie das Metaarabin des Rübenmarks in Lösung.

Der in Wasser wirklich lösliche Antheil des Kirschgummi ist dem Arabin wenigstens sehr ähnlich und verhält sich wie jenes (s. o.).

Kirschgummi liefert beim Erhitzen mit verdünnter Säure reichliche Mengen Arabinose (825, 826) (s. d.), doch liefert Cerasin mit Salpetersäure viel Schleimsäure (?) (827).

Nach MARTIN (828) entsteht bei kürzerer Einwirkung Cerasinose (s. Arabinose).

Das Kirschgummi liefert regelmässigere Ausbeute an Arabinose als das Gummi arabicum, und das mag darauf beruhen, dass die Leguminosen, wie es scheint (s. Galactan), Neigung haben, die Galactosegruppe zu bilden, eine Neigung, welche beim Kirschbaum weniger zu bestehen scheint.

3. Bassorin.

Vielfach sind in Wasser nur quellende, aber sich nicht lösende Stoffe bearbeitet worden, welche mit Kalk oder Alkali sich in gallertige oder dickschleimige Flüssigkeiten umwandeln, so das schon beschriebene Cerasin des Kirschgummi, das Metaarabin des Rübenmarkes, welches auch aus Gummi arabicum zu erhalten ist, ferner die Muttersubstanz des Rübengummis oder Dextrans (s. o. unter den Dextrose liefernden Saccharo-Colloïden).

Diese Stoffe sind vielfach im Pflanzenreich verbreitet, sie stehen einerseits den sich in Wasser einigermaassen dünn lösenden Gummis und andererseits den eigentlichen Pflanzenschleimen, welche auch bei geringer Concentration grosse Consistenz zeigen, nahe. Sie kommen in einigen, ebenfalls »Gummi« genannten Droguen, meist zugleich mit den sich völlig in Wasser lösenden Gummis vor, wie beim Kirschgummi angegeben ist. In grösserer Menge ist Bassorin in folgenden Substanzen enthalten:

a) Traganthgummi.

Gedrehte Fäden oder Blätter, welche von *Astragalus*-Arten abgesondert werden, in Wasser stark aufschwellen und eine steife Gallerte geben. Ein Theil (nach den meisten Angaben etwas über die Hälfte des Gewichtes) löst sich zu filtrirbarem Schleim (Arabin), ein anderer bleibt als Bassorin zurück. Ferner sind meist geringe Mengen Stärke darin (829).

Das Bassorin giebt nach GUÉRIN-VARRY (830) mit Salpetersäure 22·5% Schleimsäure.

Mit Alkalien gekocht, wird es dünnflüssig (831).

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren nimmt Traganth reducirende Eigenschaften an und bildet neben viel Syrup Arabinose (832), welche krystallisirt.

b) Bassora-Gummi (von welchem der Name Bassorin stammt) und einige andere u. a. in GMELIN-KRAUT's Handbuch angeführte ähnliche Produkte.

c) Vielleicht ist Bassorin ebenfalls in dem in Alkohol unlöslichen Antheile der Gummiharze enthalten.

4. **Pararabin,** $C_6H_{10}O_5$.

In fleischigen Wurzeln wie Runkelrüben, Möhren sind neben Cellulose verschiedene in Wasser und verdünntem Alkohol unlösliche Stoffe vorhanden, deren einer nach REICHARDT (795) die Metapectinsäure oder Arabinsäure SCHEIBLER's (s. d.) ist, und deren anderer, das Pararabin, mit Kalkmilch in erstere übergehen soll.

Dies Pararabin nimmt REICHARDT ebenfalls in dem (von verschiedenen Tangarten stammenden) Agar-Agar an.

Zur Gewinnung des Pararabins wird nach dem Extrahiren der betreffenden zerriebenen Wurzeln mit Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien, mit 1proc. Salzsäure digerirt, gekocht, abgepresst. Alkohol fällt aus der Lösung Flocken der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$. Dieses Kohlenhydrat soll durch Säuren nicht Hydrolyse erleiden, wohl aber, nachem es mit Kalkmilch oder verdünntem Alkali längere Zeit digerirt ist, in dem es so in Arabinsäure übergehen soll. Pararabin giebt mit Bleioxyd und Baryt Verbindungen.

5. **Pflanzenschleim.**

Kohlenhydrate, welche in den verschiedensten Pflanzentheilen vorkommen und, wie es scheint, ebenfalls die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ oder $nC_6H_{10}O_5$ besitzen (836a, 837, 837a). Sie haben die gemeinsame Eigenschaft, in kaltem Wasser in einen Zustand der Aufquellung überzugehen, welcher der Auflösung sehr nahe steht; hierbei

wird die Flüssigkeit aber nicht gallertartig unbeweglich, sondern zähe, fadenziehend, schleimig, so dass sie (bei nicht zu grosser Concentration) im Falle des Bewegens oder Umrührens nach einiger Zeit wieder gerade Oberfläche zeigt. Im Gegensatze hierzu quillt Bassorin nur zu einer weicheren oder härteren Gallerte auf, und Alkalien sind zur Lösung erforderlich.

Uebrigens existiren zahlreiche Uebergänge zwischen Gummi, Pflanzenschleim, Bassorin etc.

Die Pflanzenscheime sind indifferent, sowohl gegen Lakmuspapier als auch gegen FEHLING'sche Lösung. Mit letzterer geben zwar einige Schleime, wie z. B. roher concentrirter Leinsamenschleim und Salepschleim gallertartige Niederschläge (834), aber keine Reduction, wenigstens nicht, wenn der Schleim durch Fällung mit Alkohol von Glycosen etc. befreit ist.

Sie verhindern die Fällung von Metalloxyden durch Alkali. Mit salpetersaurem Wismuth und Natron soll Pflanzenschleim, aber nicht Gummi, einen Niederschlag geben (834).

Mit Jod liefern sie häufig blaue, violette oder gelbe Färbungen (835, 855). Mit dem HANSTEIN'schen Anilingemisch, d. h. einer Lösung von Methylviolett und Fuchsin färben sich viele Schleimarten röthlich oder roth (835).

Mit Säuren erwärmt werden die Schleime reducirend, lassen sie also Glycosen entstehen; über die Natur der letzteren ist nur in einzelnen Fällen genaueres bekannt, aus einzelnen Pflanzenschleimen ist neben grösseren Mengen Glycose-Syrup Galactose erhalten worden.

Ferner ist bekannt, dass viele Pflanzenschleime mit Salpetersäure Schleimsäure liefern, und dies lässt schliessen, dass in vielen Fällen Galactosegruppen in den betreffenden Schleimen anwesend sind, da diese Glycose bis jetzt die einzige ist, welche bei der Oxydation Schleimsäure liefert.

Aus einigen Pflanzenschleimen wird ferner eine grössere Menge Cellulose beim Erwärmen mit Säure abgeschieden, welche also wohl in dem Schleimcomplex verbunden gewesen ist. Uebrigens scheinen zwischen Schleim und Cellulose ebenfalls zahlreiche Uebergangsstufen zu existiren, wie dies nicht anders möglich ist, da häufig die Schleim führenden Schichten mit Cellulosewänden umgeben sind, oder aber die ursprünglichen Zellen durch »schleimige Desorganisation« in Schleim übergehen (836).

So kommt es auch, dass zuweilen Schleim mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjodlösung Cellulose-Reaction, d. h. Blaufärbung geben (s. Cellulose).

Hier können nur einzelne genauer studirte Pflanzenschleimarten Platz finden, und es muss bemerkt werden, dass einige, z. B. Salepschleim, zur Stärkegruppe gerechnet werden könnten, weil es bis jetzt weder gelungen ist, Schleimsäure noch auch Galactose oder Arabinose daraus zu gewinnen, somit wahrscheinlich die Dextrosegruppe darin vorherrscht.

a) Leinsamenschleim (837), $C_6H_{10}O_5$.

Die äussere Schicht reifer Leinsamen *(Linum usitatiss.)* wird durch Zellen gebildet, deren Lumen sehr gering ist, und welche in Wasser gelegt, ausserordentlich aufschwellen (838) (Fig. 21). In jungen Zellen ist viel Stärke vorhanden, diese scheint bei der Reife sich in Schleim umzuwandeln.

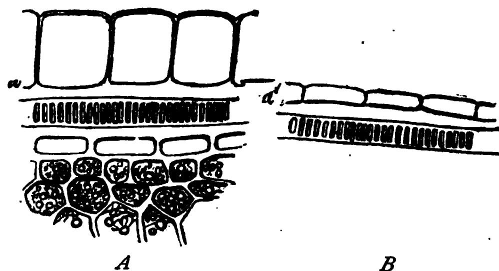


Fig. 21.
Leinsamen. Aeussere Schicht. *A* Schleimzellen gequollen. *B* Schleimzellen nicht gequollen.

Der durch Abseihen und Ausdrücken von den Samen getrennte Schleim, welcher sich durch Uebergiessen der Leinsamen mit 3 Thln. Wasser gebildet hat, wird nach Zusatz von etwas Salzsäure durch Alkohol gefällt und durch Auswaschen mit Alkohol und Aether rein gewonnen, er besitzt bei 100° die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Mit 1½ proc. Schwefelsäure wird er unter Abscheidung von wenig (ca. 4 %) Cellulose in rechtsdrehende Gemenge von Glycose und Gummi zersetzt, doch findet dies ziemlich schwer statt, und die Glycose erhebt sich nach den Resultaten der Titrirungen mit FEHLING'scher Lösung (mit Zugrundelegung von 5 Milligrm. Glycose für 1 Cbcm. FEHLING-scher Lösung) auf ca. 60 %. Ein Theil des Leinsamenschleims soll mit Salpetersäure Schleimsäure liefern (839). Mit Magensaft hat FUDAKOWSKI (840) eine z. Thl. krystallisirende Glycose erhalten, welche mit Salpetersäure keine Schleimsäure lieferte.

b) Flohsamenschleim.

Wie Leinsamen behandelt liefern die Flohsamen (von *Plantago Psyllium*) einen dicken Schleim (836a), welcher etwas mehr Kohlenstoff enthält als $C_6H_{10}O_5$ entspricht, so dass seine Zusammensetzung durch $C_{36}H_{58}O_{29}$ ausgedrückt werden kann. Dieser zerfällt nach KIRCHNER und TOLLENS (841) mit 1½ proc. Schwefelsäure beim Kochen und liefert neben wenig Cellulose mehr als sein Gewicht Glycose (nach den Titrirungen berechnet, indem 1 Cbcm. FEHLING-scher Lösung = 5 Milligrm. Glycose angenommen wurde). Nach BAUER (842) entstehen gegen 84 % Glycose, wahrscheinlich Dextrose.

Schleimsäurebildung soll mit Salpetersäure nicht oder kaum stattfinden (843).

c) Salepschleim.

In den Knollen der Salepwurzeln (*Orchis Morio* etc.). Durch Extrahiren mit kaltem Wasser, Abseihen und Fällen mit salzsäurehaltigem Alkohol gewonnen, gleicht er den übrigen Schleimarten (844). Wenn man mit heissem Wasser extrahirt, hält der Schleim etwas Stärke. Mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure (845), wohl aber Zuckersäure (1103), so dass der Schleim zur Stärkereihe gerechnet werden könnte.

Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bildet neben wenig Celluloseabsatz Dextrin und Glycose, Furfurol entsteht hierbei nicht erheblich (1103). Krystallisirte Glycose hat nicht gewonnen werden können (846), wohl aber sind aus dem Glycosengemenge mit Phenylhydrazin zwei Osazone, bei 204° schmelzendes

Dextrosazon oder Glycosazon und eine fast farblose, bei gegen 188° schmelzende Verbindung, welche somit die Eigenschaften des entsprechenden Derivates der Isomannitose (s. Mannit) zeigt, abgeschieden worden (GANS und TOLLENS).

d) Althaea-Schleim, $C_6H_{10}O_5$.

In der Althaea-Wurzel *(Althaea offic.)*. Aehnlich den vorigen. Entgegen MULDER's (847) Annahme, welcher weniger Wasserstoff fand, als einem Kohlenhydrat zukommt, gab C. SCHMIDT (836) die obige Formel.

Mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure.

e) Aehnliche Schleimarten sind aus Salvia-Arten, aus Symphitum-Wuzeln und manchen anderen Stoffen hergestellt und beschrieben (848), s. ferner C. SCHMIDT (849). Sie werden sämmtlich Kohlenhydrate sein.

f) Quittenschleim.

In den oberflächlichen Zellen der Samen der Quittenfrüchte *(Cydonia vulg.)*. Diese Schicht bildet trockne, weisse Blättchen (850, 851).

Mit kaltem Wasser bilden Quittenkerne eine sehr zähe Flüssigkeit, welche durch Filtriren in dünnere und dickere Antheile sich trennen lässt. Mit Salzsäure haltendem Alkohol und Aether wird der Schleim als faserige, poröse Masse gefällt, welche resp. bei 100° und 130° getrocknet nach SCHMIDT (850) u. A. $C_6H_{10}O_5$, nach KIRCHNER und TOLLENS (850) $C_{18}H_{28}O_{14}$ $(= 3C_6H_{10}O_5 - H_2O)$, nach MULDER (852) $C_{24}H_{38}O_{19}$ $(= 4C_6H_{10}O_5 - H_2O)$ ist (s. a. GANS und TOLLENS), letztere Formeln halten etwas weniger Wasser als der Formel $nC_6H_{10}O_5$ entspricht, was KIRCHNER und TOLLENS durch esterartige Bindung der Cellulosegruppen erklären.

Mit verdünnter Säure erwärmt, wird der Quittenschleim dünnflüssig und scheidet ca. $\frac{1}{3}$ seines Gewichts flockig als Cellulose ab, und das Filtrat hält rechtsdrehende Glycose und Gummi nach 7stündigem Kochen zu fast gleichen Theilen. Die Glycose ist nicht krystallisirt zu erhalten (853), sie giebt eine bei 162° schmelzende Phenylhydrazinverbindung und mit Schwefelsäure viel Furfurol, wonach sie, zumal die Syrupe rechtsdrehend sind, Arabinose sein wird (853).

Schleimsäure wird mit Salpetersäure nicht gebildet.

g) Weiter ist eine Reihe von schleimigen, den obigen sehr ähnlichen Substanzen beschrieben, welche sich mit Jod »blau« oder

»violett« färben und demzufolge z. Thl. »Amyloïd« genannt werden, übrigens vielleicht Stärke enthalten (s. Amyloïd aus animalischen Substanzen, pag. 123, 139). Aus den betreffenden, den Leguminosen angehörenden Samen (854) (*Tamarindus indica* etc.) erhält man durch Kochen mit Wasser schleimige Auflösungen, welche durch alkoholische Jodlösung niedergeschlagen und blau gefärbt werden, diese blauen Präcipitate werden durch Wasser entfärbt (s. Galactan, pag. 129).

Amyloïd aus *Tropaeolum majus* ist sehr ähnlich (855).

Aus *Evernia Prunastri* hat STÜDE (856) eine mit Jod sich violett färbende Schleimsubstanz, wie er sagt, glycogener Natur abgeschieden.

In schleimigen Abkochungen verschiedener Kryptogamen, so *Sticta pulmonacia* und *Parmelia parietina* hat STEINBERG (857) mit Jodlösung blaugrüne Färbungen entstehen sehen; es ist jedoch vielleicht die Gegenwart kleiner Mengen Stärke die Ursache dieser Erscheinung ebenso wie beim isländischen und Carragheen-Moos (pag. 198).

h) Everniin (856).

Schleimsubstanz, welche aus der Flechte *Evernia Prunastri* durch Digeriren mit Wasser und etwas Alkali und Niederschlagen mit Alkohol gewonnen wird. Es soll die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_7$ haben. (Ueber die Trocknungstemperatur ist nichts angegeben.) In kaltem Wasser schwillt es auf, in heissem löst es sich.

Mit Säuren liefert es Glycose, nicht mit Speichel.

6. Holzgummi, $C_6H_{10}O_5$.

Beim Digeriren von vorher durch Behandlung mit Ammoniak gereinigten Sägespähnen aus im Sommer gefälltem Holz (Winterholz hält Stärke) mit verdünntem Alkali löst sich nach POUMARÈDE und FIGUIER (858), sowie nach TH. THOMSEN (859) ein Gummi, welches mit Salzsäure und Alkohol niedergeschlagen amorph gewonnen wird. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, aber in 50 Thln. kochendem Wasser, die Lösung opalisirt, klärt sich aber mit Alkali, sie giebt mit Jod keine Färbung.

Holzgummi dreht stark nach links, $(\alpha)_D = -84°$ in alkalischer Lösung.

Von KOCH (860) ist Holzgummi aus vorher mit Ammoniakwasser extrahirten sehr verschiedenen Hölzern erhalten worden, jedoch nicht aus Holz von Coniferen. Zur Bereitung wurde vorzugs-

weise 10proc. Natronlauge angewandt. Wie KOCH angiebt, schützt die in den betreffenden Hölzern neben Cellulose vorkommende Ligninsubstanz die Cellulose vor dem Lösen in Natronlauge. Das Holz der Eiche lieferte 10·84 ⅌ Holzgummi, dasjenige der Espe 16·16 ⅌, der Erle 10·64 ⅌, des Buxbaums 7·78 ⅌ (860, pag. 653).

Die spec. Drehung der mit möglichst wenig Natron geklärten Lösung des Holzgummi war — 92·7—96·55°.

Mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure (dem SCHULZE'schen Gemisch s. Cellulose) löst es sich zu mehr als 90 ⅌ auf.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bildet Holzgummi die Xylose oder den Holzzucker (s. d.), eine Glycose, welche nach KOCH sicher ganz verschieden von Dextrose ist. Die beim Digeriren von Cellulose mit Natronlösung und Fällen des Auszuges mit Alkohol entstehende Substanz ist nach KOCH nicht Holzgummi, sondern gehört der Cellulose an, somit wäre das »Holzgummi«, welches HOFFMEISTER aus Cellulose von Palmkuchen mit 5proc. Natronlauge erhielt, nicht identisch mit dem obigen, ebensowenig einige derartige von WIELER (861 a) dargestellte Stoffe. Als Unterschied müsste man festhalten, dass Cellulose und ihre Derivate Dextrose liefern, das Holzgummi dagegen den Holzzucker. Sollten aber nicht Kohlenhydrate von hohem Molekulargewicht existiren, welche gleichzeitig beide Glycosen liefern? (s. Cellulose).

E. Cellulose, $C_6H_{10}O_5$.

1. Cellulose der Pflanzen.

Zellstoff, Holzfaser.

In jedem Gewebe höherer Pflanzen und fast immer in niederen Pflanzen. Cellulose bildet die Wand der Zellen entweder in reinem oder fast reinem Zustande wie in ganz jungen, zarten Organen oder mit verschiedenen unorganischen und organischen Beimengungen, welche z. Thl. ihre Substanz gleichmässig durchdringen und z. Thl. in den Verdickungsschichten in grösserer Menge vorhanden sind (incrustirende Substanz, Lignin etc.).

In älteren harten Organen, im Holz, in holz- oder hornartigen Früchten (Dattelkerne, Steinnuss) sind die Verdickungsschichten sehr überwiegend, und in

den Steinzellen ist fast kein Lumen mehr vorhanden (Fig. 22).

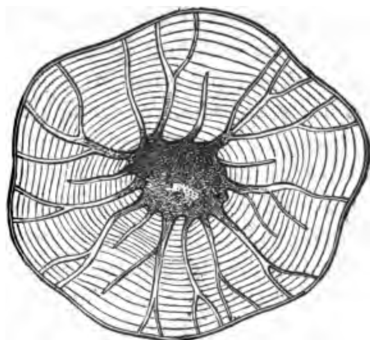


Fig. 22.
Zelle mit durch zahlreiche Verdickungsschichten fast ausgefülltem Lum. Steinzelle.

Wahrscheinlich bildet sich Cellulose aus den im Protoplasma vorhandenen aus der Kohlensäure der Luft durch Assimilation zuerst gebildeten Kohlenhydraten.

Zur Darstellung zieht man zarte Pflanzentheile, wie Baumwolle, Flachsfaser, Hollundermark, mit schwachen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, verdünnter Säure, verdünntem Alkali und, um beigemengte Kieselsäure zu lösen, verdünnter Flusssäure aus, oder man benutzt die betr. Stoffe, welche durch industrielle Benutzung schon die obige Behandlung erlitten haben, speciell leinene Lumpen oder Filtrirpapier, welches schon fast reine Cellulose ist. Von Vortheil würde hierbei Erhitzen mit Calciumbisulfit sein (865).

Um aus härteren, mehr verunreinigten Pflanzentheilen Cellulose zu erhalten, muss man stärkere Lösungsmittel der Beimengungen anwenden. Man behandelt vielleicht zuerst die Substanzen nach der von Henneberg (862) eingeführten Weender Rohfasermethode, d. h. man kocht etwa 3 Grm. trockne Substanz (oder entsprechend mehr der wasserhaltigen) mit 200 Cbcm. einer 1¼ proc. Schwefelsäure eine halbe Stunde lang, entfernt die Flüssigkeit mittelst eines Hebers, kocht darauf 2 Mal je eine halbe Stunde mit je 200 Cbcm. Wasser und hierauf auf dieselbe Weise mit je 200 Cbcm. 1¼ proc. Kalilauge und zweimal je 200 Cbcm. Wasser, wäscht wohl auch noch mit Alkohol und Aether.

Der so gewonnene Rückstand (die Rohfaser — wohl auch, obgleich nicht ganz richtig — Holzfaser oder Cellulose genannt) ist noch nicht rein und ist zuweilen mit viel sogen. Lignin imprägnirt. Um eine reinere Cellulose zu erhalten, empfehlen FR. SCHULZE (863) sowie HENNEBERG (864) Digestion der Vegetabilien mit 12 Thln. Salpetersäure von 1·1 spec. Gew. und 0·8 Thln. chlorsaurem Kali und nachfolgendes Auswaschen mit Ammoniak, doch ist auch dies häufig nicht genügend. Chlor bleibt, entgegen anderen Behauptungen, nach HENNEBERG nicht in dem so erhaltenen Stoff.

Aus Holz haben POUMARÈDE und FIGUIER (858) durch Raspeln, Digeriren mit Kali, Chlorkalklösung, Wasser, Salzsäure, Alkohol, Aether reine, weisse Cellulose erhalten [s. a. (922, 923)].

Erhitzung mit Calciumbisulfitlösung in grossen, verschlossenen Kesseln wird in neuerer Zeit mit grossem Erfolg angewandt, um aus Holz reine, weisse, zur Papierbereitung geeignete Cellulose, die sogen. Sulfit-Cellulose, zu bereiten (Verfahren von A. MITSCHERLICH, von KELLER u. A.).

Vielleicht lässt sich das Sulfit-Verfahren auch in analytischer Hinsicht zur Herstellung von Cellulose aus Vegetabilien benutzen (865).

Man kann auch die Roh-Cellulose in SCHWEIZER's Reagens (s. u.) lösen und mit Säure, Alkohol oder Wasser wieder abscheiden oder auch Cellulose aus Schiessbaumwolle regeneriren.

Cellulose besitzt in den betr. Pflanzentheilen organisirte (Fig. 23 und 24) Struktur, welche bei obiger Behandlung erhalten bleibt. (Nur in SCHWEIZER's Reagens gelöst gewesene Substanz ist strukturlos.) Solche Cellulose zeigt sich im polarisirten Licht doppelbrechend oder farbengebend, obgleich sie sicher nicht als krystallinisch zu betrachten ist.

Die Zusammensetzung der reinsten Cellulose ist

$C_6H_{10}O_5$, z. B. Cellulose aus Flachs 44·35% C, 5·97% H (863), solche aus SCHWEIZER's Reagens abgeschieden 44·21% C, 6·26% H (866).

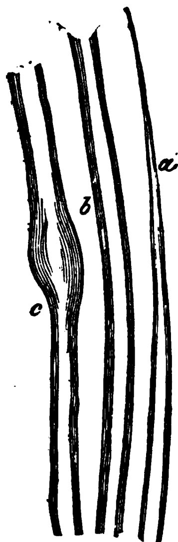


Fig. 23.
Leinenfasern. Die Fasern sind dick- und starkwandig und sind in Folge dessen nicht zusammengefallen oder gedreht.

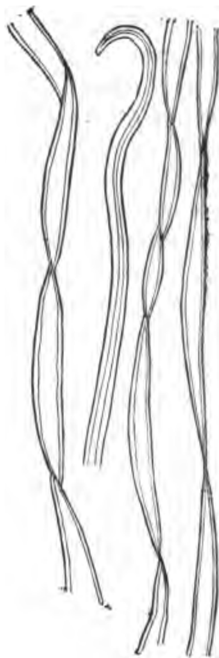


Fig. 24.
Baumwollenfasern. Die Fasern sind dünnwandig und in Folge dessen z. Thl. bandförmig zusammengefallen und schraubenförmig gedreht.

Wie gross das Molekül der Cellulose ist, ist gänzlich unbekannt; da dasselbe augenscheinlich grösser als dasjenige der Stärke sein muss, und für letztere schon $C_{120}H_{200}O_{100}$ oder mehr vorgeschlagen ist, so mag die Formel der Cellulose wenigstens etwa $C_{180}H_{300}O_{150}$ u. s. w. sein.

Nach Untersuchungen von DRAGENDORFF und Mit-

arbeitern (s. Holzgummi und w. u. Lignin) kann die nach den obigen Methoden aus verschiedenartigem Material erhaltene »Cellulose« sich ganz verschieden verhalten, und nach ganz kürzlich publicirten Untersuchungen von HOFFMEISTER sowie WIELER möchte es eine ganze Reihe von zwar im Allgemeinen das Verhalten der Cellulose zeigenden, im Einzelnen aber verschiedenen Körpern geben, welche durch Untersuchung der aus ihnen durch Hydrolyse entstehenden Glycosen charakterisirt werden möchten. Es steht dies im Einklange mit den oben von mir (pag. 24, 104) geäusserten Ansichten, wonach in der Cellulose wie in den complicirten Kohlenhydraten zahlreiche Glycosegruppen der verschiedensten Art vereinigt sein können.

Cellulose ist in schwächeren Reagentien ganz unlöslich, nur SCHWEIZER's Reagens (867) löst es (SCHWEIZER's Reagens oder eine Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak wird durch Lösen von aus Kupfervitriol durch Natron bei Gegenwart von Salmiak gefälltem Kupferoxydhydrat in 20proc. Ammoniak oder aber durch allmähliches Lösen von Kupferspähnen in offener Flasche in Ammoniak hergestellt). Die Lösung der Cellulose in SCHWEIZER's Reagens dreht zwar etwas die Ebene des polarisirten Lichtes, doch scheint dies nicht von der Cellulose herzurühren (868, 869). Aus dieser Lösung wird die Cellulose durch Säuren, Wasser, Salze etc. gefällt.

Nicht ganz reine Cellulose wird von SCHWEIZER's Reagens unvollständig oder gar nicht gelöst. Nickeloxydul-Ammoniak, das Lösungsmittel der Seide, löst Cellulose nicht (870).

Beim Erhitzen schmilzt Cellulose nicht, sie bräunt und zersetzt sich darauf, giebt zahlreiche Destillationsprodukte wie Methylalkohol, Essigsäure, Allylalkohol, Furfurol, Phenole, Kreosot, Kohlenwasserstoffe etc. (Holztheer, Holzessig) und lässt Kohle. S. über Holzdestillation

GMELIN-KRAUT's Handbuch, Abhandlungen von REICHENBACH, MABERY und vielen Anderen, sowie die betr. technischen Bücher, z. B. MUSPRATT-STOHMANN's Technologie.

Längeres Erhitzen auf 100° bräunt Papier, kurzes Erwärmen selbst auf gegen 240° dagegen kaum (870a). Bei 1—2 Jahre langem Erhitzen von Pflanzentheilen mit Wasser auf 75—100° werden die letzteren in eine Braunkohlen ähnliche Masse verwandelt; ist schwefelsaures Eisen gegenwärtig, ähnelt die Masse den Steinkohlen (871).

Mit Wasser im Rohr auf 200° erhitzt, giebt Cellulose neben Kohlensäure und anderen Stoffen Brenzkatechin (872).

Concentrirte Säuren lösen Cellulose in der Kälte, setzt man bald Wasser zu, so fällt eine Gallerte aus, lässt man länger stehen oder erwärmt man, so fällt nichts mehr auf Verdünnung heraus. Das zuerst Ausgefallene ist nach BÉCHAMP (873) lösliche Holzfaser, und wird meist als Amyloïd bezeichnet, weil es (noch in Berührung mit der Säure) durch Jod blau gefärbt wird (s. über andere Amyloïd genannte Körper pag. 197, 223. Der Name Amyloïd ist allmählich sehr vieldeutig geworden.) Eine sehr ähnliche Substanz, die Hydrocellulose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entsteht nach GIRARD (874) beim Digeriren von Baumwolle in 54grädiger Schwefelsäure oder beim Behandeln mit Salzsäuregas, sobald Feuchtigkeit dazu kommt. Es ist eine spröde, zerreibliche Substanz, welche sich mit Jod und Schwefelsäure wie Cellulose blau färbt (s. u.), und welche leicht weiter in Dextrin und Dextrose übergeht.

In diesem oder einem ähnlichen Produkte (so im Pergamentpapier) nahm BLONDEAU eine Fulminose genannte Modification der Cellulose an (875).

Nach BLONDEAU DE COROLLES (875a) hält die Lösung von Holzfaser in Schwefelsäure Holzschwefelsäure, welche leicht zersetzliche Salze mit Bleioxyd,

Baryt und Kalk liefert. Nach BRACONNOT (876) sowie HÖNIG und SCHUBERT (877) bildet Schwefelsäure mit Cellulose verschiedene Cellulose-Schwefelsäuren, welche leicht unter Abspaltung von Schwefelsäure zerfallen und, je nachdem die Einwirkung der Schwefelsäure bei niedrigerer oder höherer Temperatur stattgefunden hatte, weniger oder stärker drehende Produkte liefern, von welchen das stärkst drehende eine Art Dextrin von $(\alpha)_D = 127{\cdot}7°$ ist (s. Stärke).

Wenn man die Lösung der Cellulose in concentrirter Schwefelsäure länger erwärmt, ist Holzdextrin vorhanden, welches nach BÉCHAMP verschieden von dem gewöhnlichen Dextrin sein soll (878) $(\alpha)_j = 88{\cdot}9°$.

Nach dem Verdünnen und längeren Kochen erhält man nach BRACONNOT Dextrose, was FLECHSIG (880) neuerdings wiederholt und bestätigt hat.

Die Lösung in conc. Salzsäure dreht nicht (881).

Aehnlich wie Schwefelsäure wirkt Chlorzink.

Chlorsulfonsäure liefert die bei Dextrose beschriebenen Derivate (882).

Verdünnte Schwefelsäure wirkt selbst beim Kochen wenig ein, doch wird ein Theil der Cellulose so verändert, dass er bei nachfolgendem Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge sich löst, was sonst nicht der Fall ist (882a).

Verschiedene Anwendungen werden von dem Verhalten der Cellulose gegen Schwefelsäure und gegen Chlorzink gemacht.

1. Man benutzt diese Stoffe in Verbindung mit Jod als Reagentien auf Cellulose, indem man die betr. (natürlich von Stärke freie) Substanz (auch mikroskopische Dünnschnitte) mit Jodlösung tränkt und dann conc. Schwefelsäure zugiebt; Blaufärbung zeigt Cellulose an (883). Oder man betupft mit einer Lösung von Chlorzinkjod (884), d. h. einer Chlorzinklösung von 1·8 spec. Gew., welcher man 6 Thl. Jodkalium und soviel Jod, wie sich löst, zugegeben hat.

2. Man bereitet Pergamentpapier oder sogen. vegetabilisches Pergament (Papyrine nach POUMARÈDE und FIGUIER) (885, 886), indem man ungeleimtes Papier schnell erst durch conc. Schwefelsäure, welche mit ¼ Vol. Wasser verdünnt war, und dann so lange durch Wasser passiren lässt, bis alle Säure ausgewaschen ist; Amyloïd oder Hydrocellulose, welche sich zuerst gebildet hatte, schlägt sich auf und zwischen die Papierfasern nieder, so dass letztere verkittet werden, und das Papier die bekannte sehr grosse Festigkeit und Dichte erlangt, welche es statt thierischer Blase zu Umhüllungen mancherlei Art, zu Diffusionsversuchen etc. brauchbar macht (886).

3. Man trennt pflanzliche und thierische Fasern, wie Baumwolle und Wolle, indem man die Gewebe mit Säuren und Chlorzink tränkt und erwärmt, wobei die Pflanzenfaser zerstört wird (887).

Mit Ammoniak liefert Cellulose beim Erhitzen braune, stickstoffhaltige Produkte (888).

Concentrirte Kalilauge wirkt schrumpfend auf Filtrirpapier; 5% Kalilauge färbt sie beim Kochen stark dunkelbraun (889); 10proc. Natronlauge löst nach KOCH bis 40% von damit digerirter Cellulose auf, aus der Lösung fällt Alkohol eine amorphe Masse, welche nicht Holzgummi, s. pag. 223 ist (889a).

Beim Schmelzen mit Kali oder Natron entsteht Oxalsäure, man nimmt, um letztere darzustellen, am besten ein Gemenge von 1 Thle. Kali und 2 Thln. Natron (890).

Chlor wirkt erst bleichend, dann zerstörend. Chlorwasser greift Cellulose an (1087, 1088) (in einem Versuche wurden z. B. 16% der Cellulose gelöst, verdünntes Chlorwasser löste weniger), ebenfalls Chlorkalkauflösung.

Ueber Bromwirkung (s. 889, 891).

Salpetersäure wirkt beim Kochen oxydirend,

nach Cross und Bevan (892) entsteht Oxycellulose, $C_{18}H_{26}O_{16}$, von welcher auch ein Nitrat hergestellt ist.

Trocken bewahrt ist Cellulose kaum vergänglich. Feucht fault sie leicht, und dies besonders bei Luftzutritt (Eisenbahnschwellen, Pfahlwerk bei Ebbe und Fluth). Dies beruht wenigstens z. gr. Thl. auf der sogen. Sumpfgasgährung (s. Handwörterbuch IV, pag. 292), welche durch Bacterien bewirkt wird, und welche auch beim Passiren von Pflanzenstoffen durch den Darmkanal besonders der Wiederkäuer thätig ist.

Reactionen der Cellulose.

a) Bläuung mit Jod und Schwefelsäure, Chlorzinkjod etc. (s. o.).

b) Zahlreiche andere Reactionen (893).

c) Unreine, Lignin haltende Cellulose giebt viele Reactionen, welche Cellulose selbst nicht giebt, besonders mit schwefelsaurem Anilin Gelbfärbung und mit Phloroglucin und Salzsäure Rothfärbung. (Entdeckung von Holzschliff in Papier, Sulfit, Cellulose färbt sich nicht.)

Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose kann man, falls sie nicht als solche zu wägen ist, sie in concentrirter Schwefelsäure lösen, auf das zehnfache mit Wasser verdünnen, 6 Stunden kochen und nach Neutralisation die gebildete Dextrose titriren (894).

Den Gehalt von Vegetabilien an unreiner Cellulose, sogen. Rohfaser, ermittelt man wie oben angegeben nach Henneberg mittelst der »Weender Rohfasermethode« oder nach Fr. Schulze mittelst chlorsaurem Kali und Salpetersäure, und in der »Rohfaser« soll man nach König (873) den Gehalt an Cellulose ermitteln können, indem man den Kohlenstoffgehalt bestimmt und bedenkt, dass Cellulose 44·4 % C und Lignin 55 % C enthält (s. Lignin). Doch führt dies nach Kern zu unrichtigen Resultaten (882 a).

Verbindungen der Cellulose.

a) Mit Alkalien.

In Natron- resp. Kalilauge gelegt, schrumpft Baumwollenzeug zusammen und nimmt so viel Alkali auf, wie den Formeln $C_{12}H_{20}O_{10}$, NaOH und $C_{12}H_{20}O_{10}$, KOH entspricht (895); dem Waschen mit Alkohol gegenüber ist die Verbindung haltbar, aber Wasser zieht das Alkali wieder aus.

b) Mit Metalloxyden.

Lösungen von Cellulose in SCHWEIZER's Reagens geben mit Bleisalzen Niederschläge von Cellulose mit Bleioxyd in wechselndem Verhältniss (896). Ebenfalls nimmt Cellulose aus Bleiessig Bleioxyd auf (897).

Mit essigsaurer Thonerde getränkte und getrocknete Cellulose schlägt Thonerde auf sich nieder, welche später in Farbbrühen den Farbstoff präcipitirt und fest hält und so in der Färberei als »Beize« dient. Bei späterem Lösen der so gefärbten Cellulose in SCHWEIZER's Reagens bleibt Thonerde mit Farbstoff zurück (898, 899).

Nach BOLLEY hat die Structur der Baumwolle nichts mit dem Festhalten der Beize und Farbe zu thun, denn in SCHWEIZER's Reagens gelöst gewesene Baumwolle verhält sich wie die ursprüngliche.

c) Mit Säuren.

Mit Schwefelsäure s. o.

Mit Salpetersäure, **Pyroxylin, Schiessbaumwolle.** Beim Eintragen von Cellulose in sehr starke Salpetersäure oder Gemenge von Salpetersäure resp. Salpeter mit conc. Schwefelsäure bilden sich die früher wohl als Nitrosubstitutionsprodukte betrachteten Salpetersäure-Ester der Cellulose, welche je nach der Menge der eingetretenen Salpetersäure mehr oder weniger explosiv sind und sich weniger oder mehr in Aether, Alkohol, Essigäther lösen.

Das salpetersäurereichste Produkt scheint $C_6H_7O_5(NO_2)_3$ oder vielmehr $C_6H_7O_2(NO_3)_3$, d. h. wohl ein Vielfaches dieser Formel zu sein. Ferner existiren Verbindungen mit $2\frac{1}{2}$, 2 und $1\frac{1}{2}$ NO_3, so dass am besten ist, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$, $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ etc. zu schreiben und von Hexa-, Penta-, Tetra- etc. Nitrat der Cellulose mit 12 At. C zu sprechen (901).

Schiessbaumwolle ist von SCHÖNBEIN, BÖTTGER und OTTO zuerst hergestellt und von diesen, von BÉ-

CHAMP (900) und vielen Andern, sowie neuerdings besonders von EDER (901) näher untersucht [s. (901, 902), wo die früheren Formeln zusammengestellt sind].

Alle diese Nitrate geben mit Kalk sowie Ammoniak Salpetersäure ab, und sie lassen beim Behandeln mit reducirenden Mitteln, besonders Eisenchlorür, reine Baumwolle, welche wie die ursprünglich angewandte aussieht, wieder entstehen, was entschieden für Betrachtung dieser Stoffe als Salpetersäure-Ester aber nicht als Nitrokörper spricht.

Cellulose-Dinitrat, $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$.

Niedrigstes Nitrat, entsteht beim Behandeln von Baumwolle mit einem etwas verdünnten und heissen Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure und ferner beim Behandeln der übrigen Nitrate mit Kali oder Ammoniak und späteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, wobei es sich abscheidet (903). Mononitrat entsteht hierbei nicht, sowohl aber wird bei weiterer Einwirkung das Dinitrat völlig zersetzt.

Löslich in absolutem Alkohol, Essigäther, Aether-Alkohol, aber schwer in reinem Aether. Die Lösungen lassen beim Verdunsten eine opake, milchigtrübe, mürbe Schicht.

Cellulose-trinitrat, $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$, und
Cellulose-tetranitrat, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$.

Ein Gemenge dieser beiden entsteht bei Behandlung von Baumwolle mit stärkerer Salpetersäure und Schwefelsäure oder mit Salpeter- und Schwefelsäure (s. Collodiumwolle), ist in Aether-Alkohol leicht und dünnflüssig löslich und lässt beim Verdunsten eine klare, durchsichtige (als Unterlage für das photographische Bild brauchbare) Schicht (Collodiumhaut).

Cellulose-pentanitrat, $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$, und
Cellulose-hexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$.

Beim Digeriren von Baumwolle mit einem Gemenge von sehr concentrirter Schwefelsäure und

stärkster Salpetersäure (1·5 spec. Gew.) bilden sich Körper, welche dem Hexanitrat nahe stehen (eigentliche Schiessbaumwolle).

Das Pentanitrat erhält man nach EDER am besten durch Lösen von Tetranitrat in warmer Salpetersäure und Fällen mit Schwefelsäure. Es ist in Aether-Alkohol leicht, in reinem Aether und reinem Alkohol schwer löslich.

Das Hexanitrat erhält man, wenn man Baumwolle in ein 10° warmes Gemenge von 3 Mol. Schwefelsäure von 1·845 spec. Gew. und 1 Mol. Salpetersäure 1·5 spec. Gew. einträgt, nach 24 Stunden herausnimmt, sehr gut wäscht, trocknet und dann mit einem Gemenge von 3 Thln. Aether und 1 Thle. 95proc. Alkohol von Pentanitrat etc. befreit.

Es besitzt die Structur der Baumwolle und ist sehr entzündlich und explosiv (wenn auch schwer durch Stoss und Schlag), bei 160—170° entzündet es sich. In Alkohol, Aether, Aether-Alkohol, Essigäther ist es unlöslich, in Aceton dagegen allmählich löslich.

Mit Nitrobenzol und mit Amylacetat bildet Schiessbaumwolle eine Gallerte (904).

Nach diesen Resultaten EDER's muss man die nach VIEILLE höchst nitrirte Cellulose von der Formel (905) $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$ für ein noch Pentanitrat haltendes Gemenge halten.

Cellulose absorbirt Ammoniak unter Bildung verschiedener Verbindungen.

Schiessbaumwolle.

Die eigentliche Schiessbaumwolle (meist Gemenge von Tetra-, Penta- und Hexanitrat) wird durch längeres (24—48 stündiges) Digeriren von vorher mit Pottasche oder Soda entfetteter Baumwolle in einem Gemenge von 1 Thle. Salpetersäure von 1·49—1·50 und 2—3 Thln. Schwefelsäure von 1·84 spec. Gew., welches

Gemenge wohl auch einmal erneuert wird, sehr langes Waschen mit Wasser und schliesslich schwach alkalischen Flüssigkeiten wie Wasserglas [LENK (906)] bereitet. 100 Thle. Baumwolle geben ca. 175 Thle. Schiessbaumwolle. Man kann hierzu lose Baumwolle oder auch Fäden, resp. Gewebe nehmen, welche ihr Aussehen wenig ändern. Die fertige Masse kann mit Wasser gemahlen und dann zu harten Stücken gepresst werden, welche zu Torpedos etc. dienen [ABEL (907)].

Nicht sehr sorgfältig bereitete Schiessbaumwolle zersetzt sich (zuweilen unter Explosion) allmählich unter Bildung von amorphen Säuren, glycoseartigen Stoffen u. s. w. (908).

Die beim Explodiren der Schiessbaumwolle entstehenden Gase (das 483—755 fache Volum der Schiessbaumwolle) sind je nach dem äusseren Druck (ob in Geschützen oder Sprenglöchern oder nicht) verschieden. Bei Explosion frei an der Luft entweicht der Stickstoff fast völlig als NO_2, unter Druck dagegen mehr und mehr als freier Stickstoff. Ferner sind Wasserdampf, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure vorhanden, bei Steigerung des Drucks von 100 bis zu 6000 Atmosphären nehmen Wasserstoff und Kohlensäure zu, Kohlenoxyd dagegen ab (909).

Beim Verbrennen von einer kleinen Quantität loser Schiesswolle auf Papier oder der Hand schädigt sie letztere nicht (BÖTTGER). In geschlossenen Räumen, so Gewehren und Geschützen, wirkt sie sehr brisant.

Collodiumwolle [Colloxylin (910)].

Eine weniger hoch nitrirte Baumwolle (s. o. Tri- und Tetranitrat), welche in Aetheralkohol leicht löslich ist und zusammenhängende Häute beim Verdunsten der Lösung lässt: sie dient in der Chirurgie zum Verschliessen von Wunden, in der Photographie als durchsichtige Unterlage der Negativbilder. Chirurgisches

Collodium stellt man (911) durch 24stündiges Behandeln von 55 Thln. Baumwolle mit 400 Thln. Salpetersäure von 1·38 spec. Gew. und 1000 Thln. Schwefelsäure von 1·830 spec. Gew., 24stündiges Abtropfen, Auswaschen etc. und Lösen von 2 Thln. dieser Collodiumwolle in 42 Thln. Aether und 6 Thln. 90—91proc. Alkohol her. MÜNDER (912a) digerirt 100 Thle. Baumwolle 6 Stunden lang bei 20—21° C. in einem erkalteten Gemenge von 550 Grm. Schwefelsäure von 1·83 spec. Gew. und 550 Grm. Salpetersäure von 1·465 spec. Gew.; $1\frac{1}{2}$ Thle. des so erhaltenen Produktes geben 100 Thle. sehr dickes Collodium.

Collodium lässt nach Beimengung von $\frac{1}{15}$ Ricinusöl dehnbare Häute *(Collodium elasticum)*.

Zu photographischer Collodiumwolle sind zahlreiche Vorschriften gegeben, z. B. folgende: Man tauche 1 Thl. Baumwolle 5 Minuten lang in 4 Thle. Salpeter und 6 Thle. conc. Schwefelsäure, wasche, trockne etc. (912). Folgende Vorschrift MÜNDER's (912a) soll eine ausgezeichnet klar lösliche photographische Collodiumwolle geben, wenn sie buchstäblich genau befolgt wird:

1·395 Kilo Schwefelsäure von 1·83 spec. Gew.
0·840 „ Salpetersäure „ 1·40 „ „

werden auf 66° C. erwärmt, worauf man 53 Grm. Baumwolle auf einmal und schnell einrührt. Genau nach 5 Minuten wirft man die nitrirte Baumwolle in ein grosses Gefäss mit Wasser und wäscht sorgfältig aus.

Der Auflösung des Baumwolle-Nitrates in Aether-Alkohol werden lösliche Brom- und Jodsalze, besonders des Cadmiums etc. beigemengt, worauf man, falls die Lösung nicht schon ganz klar ist, längere Zeit absitzen lässt oder bei Luftabschluss filtrirt und völlig durchsichtiges photographisches Collodium erhält.

Unter dem Namen Celluloïd benutzt man als Ersatz für Elfenbein, Horn etc. zu Schmucksachen, Instrumenten, Ueberzügen der sogen. Gummi-Wäsche u. s. w. Schiessbaumwolle, welcher man die verschiedensten Stoffe, bes.

Campher, ferner Thon, schwefelsaure Thonerde, Chlorzink (s. z. B. 913) u. s. w. beimengt, und welche man in plastischem Zustande verarbeitet. Man muss bei Benutzung dieser Stoffe stets die leichte Entzündbarkeit derselben berücksichtigen.

2. Tunicin, $nC_6H_{10}O_5$.

Thierische Cellulose.

Eine der Cellulose sehr ähnliche stickstofffreie Substanz, welche in niederen Thieren (Ascidien, Tunicaten) vorkommt, nach C. SCHMIDT (914), LÖWIG und KÖLLIKER (915, 916) identisch mit Cellulose, nach BERTHELOT (917) verschieden davon ist.

Man verfährt zur Darstellung wie bei der pflanzlichen Cellulose, indem man die betr. Thiere, z. B. *Phallusia mamillaris*, mit schwachen Lösungsmitteln wie verdünnten Alkalien und Säuren behandelt.

Geht beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure, Zusatz von Wasser und Kochen in krystallisirbare Dextrose über, diese Umwandlung geht schwieriger als bei Pflanzen-Cellulose vor sich (917, 918).

3. Paramylon, $C_6H_{10}O_5$.

Eine zwischen Cellulose und Stärke stehende, von der Dextrose sich anscheinend ableitende Substanz, welche sich in sehr kleinen, im Aeusseren den Weizenstärkekörnern ähnlichen Partikeln in den Infusorien, *Euglena viridis*, findet. GOTTLIEB (1175) zog die vom Wasser abgeschöpften Euglenen nach mechanischer Reinigung von Sand etc. mit Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren aus, welche ohne Wirkung sind, und extrahirte aus dem Rückstande das Paramylon mit verdünnter Kalilauge, worauf verdünnte Säure dasselbe gallertartig niederschlug.

Paramylon ist in Wasser und verdünnten Säuren selbst beim Aufkochen nicht löslich, Kalilauge löst es. Diastase ist ohne Wirkung, concentrirte Salzsäure

löst es, und auf Wasserzusatz und Kochen entsteht gährungsfähige Glycose.

Jod giebt keine Färbung.

Salpetersäure giebt Dextronsäure (Glyconsäure, s. d.) (1176) und schliesslich Oxalsäure.

F. Der Cellulose zuzurechnende Stoffe, Lignin etc.

1. Lignin etc.

Wie die Cellulose mit anderen Kohlenhydraten gemengt oder verbunden (im Pflanzenschleim) vorkommt, so findet sie sich, wie erwähnt, sobald die betreffenden Pflanzentheile nicht ganz weich und jung sind, vielfach mit anderen Stoffen, welche als incrustirende Substanz oder Lignin jetzt meist zusammengefasst werden, vermengt oder verbunden. So stets im Holz und in verholzten Zellen, in welchen die Zellwand nicht einfach, dünn, hautartig, sondern mit verschiedenartig abgelagerten, die Zellwand in regelmässiger Art bedeckenden, zuweilen Oeffnungen lassenden Schichten behaftet ist, oder in welchen die Zellwände so verdickt sind, dass sie kaum noch ein inneres Lumen besitzen (Steinzellen, s. o., pag. 225).

Ferner sind eine Anzahl besonders in botanischer Hinsicht verschiedener zellstoffartiger Substanzen als Kork oder Suberin, Cutose, Cutin, Pollenin, Medullin etc. bekannt, über welche der Raum hier kaum nähere Andeutungen gestattet (s. a. Kork, pag. 242).

Wenn man, wie oben beschrieben, Pflanzentheile mit verdünnter Säure und Alkali behandelt, bleibt die von Henneberg (862) Rohfaser genannte Substanz zurück, diese hält mehr Kohlenstoff als Cellulose, und man kann sie nach König (873) als Gemenge (eventuell Verbindung) von Cellulose und Lignin betrachten, deren erstere 44·4 % C enthält, und letzteres 55 % C besitzen soll. Wie Henneberg und Dragendorff (919) anführten, dürfte übrigens die als »Lignin« betrachtete Substanz zuweilen kohlenstoffreicher und überhaupt gemengter Natur sein [s. a. (882 a)].

FREMY und TERREIL (920) glaubten, dass Holz aus 3 Substanzen bestehe:

Der Holz-Cuticula,
der Cellulose-Substanz und der
incrustirenden Substanz,

und suchten das Holz durch Behandeln mit verschiedenen Agentien in die einzelnen Bestandtheile zu zerlegen. Wenn man nach FREMY aus Holz dargestellte Rohfaser mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure (Schwefelsäure mit 2—4 Aeq. Wasser, also wohl $H_2SO_4 + H_2O$ resp. $H_2SO_4 + 3H_2O$) digerirt, soll als unlöslich Holz-Cuticula, Cuticularsubstanz *(Cuticule ligneuse)* zurückbleiben. Andererseits soll mit Chlorwasser die Cellulose-Substanz *(Matière cellulosique)* zurückbleiben, und die gegen die angewandte Substanz nach Abrechnung der beiden genannten Produkte sich ergebende Differenz die incrustirende Substanz sein.

Die Cellulose-Substanz soll aus 2 Thln. bestehen, der Vasculose (921) und der Fibrose.

J. ERDMANN (922) glaubte, dass in mit sehr verdünnter Säure etc. ausgekochten Holzspähnen sowie Birnenconcretionen, welche Substanzen E. resp. Glycolignose und Glycodrupose nennt, drei verschiedene Gruppen, eine Cellulose gebende, eine Glycose gebende und eine »aromatische«, der Benzolreihe angehörende, in bestimmtem Verhältniss vorhanden seien, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spalte sich die Glycose gebende Gruppe ab und bleibe Lignose resp. Drupose, und aus letzteren bekomme man beim Schmelzen mit Kali aromatische Stoffe. BENTE (923) hat die Versuche wiederholt und gefunden, dass jedenfalls keine bestimmten Verhältnisse vorhanden sind, und Glycolignose etc. nicht einheitlicher Natur sind.

Ueber Lignin haben ferner DRAGENDORFF (1083) und eine Reihe von Mitarbeitern, wie STACKMANN, SCHUPPE, KOROLL, GRÜNING, LEPPIS, LIBORIUS, TREFFNER (s. die

betr. Dorpater Dissertationen), Koch (s. Holzgummi, pag. 223) längere Untersuchungen angestellt.

Dragendorff extrahirt die betreffenden Pflanzentheile oder Holzarten successive mit Wasser, sehr verdünnter Natronlauge und 1 proc. Salzsäure und betrachtet den dann gebliebenen Rückstand als Gemenge von Lignin und Cellulose. Wenn dieser Rückstand mit je 100 Cbcm. Chlorwasser auf 1 Grm. Substanz digerirt wird, soll sich das Lignin lösen und Cellulose zurückbleiben, so dass das Lignin sich aus der Differenz ergiebt.

Hier sind 2 Bedenken, erstens muss das Holzgummi (s. d.), welches auch durch Chlorwasser angegriffen wird, als Lignin gezählt werden, und zweitens ist die Cellulose keineswegs ganz widerstandsfähig gegenüber dem Chlorwasser (1087).

In der That sind die Resultate wenig befriedigend.

Das aus Holz sowie den verschiedensten Vegetabilien mit 1 proc. oder noch schwächerer Natronlauge Ausziehbare bezeichnen Dragendorff, Schuppe (1084), Wieler (1085) als Metaarabinsäure.

Uebrigens meint Dragendorff (1086), dass die sich von der Cellulose durch grössere Löslichkeit unterscheidenden Stoffe, Hydrocellulose, Pararabin, Meta-Arabinsäure, Arabinsäure, eine fortlaufende Reihe von abnehmender Dichtigkeit und abnehmender Resistenz gegen Lösungsmittel bilden. [Vielleicht bietet das Studium der daraus entstehenden Glycosen Unterscheidungsmittel, welche brauchbarer sind als die jetzt bekannten (Tollens)].

Lignin sowie sämmtliche Lignin oder incrustirende Substanz enthaltenden Stoffe, speciell Holz, zeigen einige schöne Reactionen (924):

Schwefelsaures Anilin färbt schön gelb.

Phloroglucin in conc. Salzsäure gelöst färbt schön roth [Wiesner (924)].

Phenol und Salzsäure färben im Lichte blau,

letztere Reaction wird durch die Gegenwart des Coniferins veranlasst.

Durch die Phloroglucinreaction kann man geschliffenes Holz in Papier etc. entdecken. Stark gebleichter Holzstoff, sowie mit schwefligsaurem Kalk hergestellter Holzstoff (Sulfit-Cellulose) zeigt die Reaction nicht.

2. Kork.

Der Cellulose sehr nahe stehend ist der Korkstoff, welcher sich an gar manchen Stellen findet und in grösster Menge in der Rinde der Korkeiche vorkommt.

Als charakteristisch ist von jeher ein Suberin [älteres s. (924)] genannter Stoff betrachtet, welcher schwierig mit Lösungsmitteln extrahirt wird und mit Salpetersäure oxydirt u. a. Korksäure und Bernsteinsäure liefert.

Nach Höhnel (925) und Kugler (926) sind die Membranen der Korkzellen gemengter Natur, neben Cellulose und Lignin sind 2 Stoffe, Cerin und Suberin darin vorhanden. Das Cerin ist $C_{20}H_{32}O$ (926), das Suberin ist fettartiger Natur und enthält Stearinsäure und Phellonsäure, $C_{22}H_{42}O_3$, es hindert das leichte Eindringen von Flüssigkeiten in den Kork und wird nur durch weingeistiges Kali völlig extrahirt.

Nach Siewert (927) ist das Cerin $C_{17}H_{28}O$, und es wird von ihm als Phellylalkohol bezeichnet, neben diesem kommen noch Dekacrylsäure, Eulysin und Corticinsäure vor.

Sonstige Literatur s. (926).

G. Anhang zu den Saccharo-Colloïden.

Pectinkörper.

Im Saft von süssen Früchten und im Mark derselben, sowie im Mark von Möhren, Rüben u. dgl., in verschiedenen Wurzeln u. s. w. ist eine Reihe von theils löslichen, theils unlöslichen gallertgebenden Stoffen enthalten, welche den betrachteten Kohlenhydraten sehr ähnlich sind, aber sich von denselben besonders nach Mulder, Fremy (928) und Chodnew (929) durch Mindergehalt von Wasserstoff gegenüber dem Sauerstoff auszeichnen sollen.

Wenn dies auch an und für sich nicht unwahrscheinlich ist, da sogen. ungesättigte Verbindungen, wie Vinyl-, Allyl-, (929a) Styrolverbindungen, Neigung zur Bildung amorpher Polymerisationsprodukte besitzen, so ist dies doch jetzt weniger wahrscheinlich geworden, weil ein Hauptrepräsentant der Pectinkörper, die Metapectinsäure, nach SCHEIBLER (s. d.) sicher auf 2 At. Wasserstoff 1 At. Sauerstoff besitzt und identisch mit Arabinsäure ist, ferner, da bei neueren Analysen von Pectinkörpern R. W. BAUER (930) bald weniger, bald aber so viel Wasserstoff, wie die Kohlenhydrate verlangen, gefunden hat, da weiter MARTIN (931) für Arabinsäure aus Kirschgummi, welche nach den früheren Untersuchungen weniger Wasserstoff, als den Kohlenhydraten zukommt, enthielt, sogar einen Ueberschuss an Wasserstoff gefunden hat, und da ferner bei noch anderen Kohlenhydraten, z. B. dem Pflanzenschleim aus Quitten, Leinsamen etc., die früheren Wasserstoffdeficit (932) zeigenden Zahlen von späteren Untersuchungen nicht bestätigt sind (s. Quittenschleim). Ein Theil der früheren Untersuchungen ist übrigens mit den Bleioxydverbindungen der betreffenden Substanzen ausgeführt, und vielleicht sind den damals untersuchten Pectinstoffen wasserstoffärmere Substanzen (Gerbsäure etc.) beigemengt gewesen. S. weiter POUMARÈDE und FIGUIER's Untersuchungen; P. und F. glauben, dass Pectin und Cellulose ursprünglich von gleicher Zusammensetzung seien (933).

REICHARDT (933a) spricht sich bestimmt dahin aus, dass er die Pectinstoffe für Kohlenhydrate gallertartiger Natur hält. Somit könnte die Abtrennung der Pectinkörper von den Kohlenhydraten unterbleiben; dem meist üblichen Verfahren folgend, habe ich sie jedoch einstweilen bestehen lassen, und dies ist z. Thl. auch aus dem Umstande geschehen, dass die Entstehung der Arabinose, welcher die Formel $C_5H_{10}O_5$ zukommt, welche also zwar die procentische Zusammensetzung, aber nicht die Formel der Glycosen besitzt, aus einigen Pectinkörpern ein Beweis dafür ist, dass manche Pectinkörper Formeln mit nicht durch die Zahl 6 theilbaren Kohlenstoffatomen besitzen müssen.

1. Pectose.

Die neben Cellulose die weiche Substanz des Markes von Früchten, wie Aepfeln und Birnen, von Möhren, Rüben etc. bildende, in Wasser unlösliche, gallertige Substanz nennt FREMY Pectose (928). Diese wird durch Einwirkung von verdünnten Säuren, von verdünnten Alkalien oder Kalkmilch oder von einem in den Früchten beim

Reifen wirkenden Fermente, der Pectase, löslich und zu Pectin oder Pectinsäuren aufgelöst. Pectose mit Cellulose gemengt (Mark aus Rüben, Aepfeln) besitzt nach CHODNEW (934) die Zusammensetzung von Kohlenhydraten, nämlich $C_{28}H_{44}O_{22}$, so dass nach CHODNEW nur wenig Pectin gebende Substanz vorhanden sein kann. Nach STÜDE (935) ist der in dem Rübenmark vorhandene Kalk die Ursache der Unlöslichkeit der Pectinsubstanz, doch ist dies nach FREMY's Untersuchungen ausgeschlossen, da kalte Salzsäure, welche doch den Kalk auszieht, nicht die Pectinsubstanz löst, während dies in der Wärme sehr leicht stattfindet.

2. Pectin.

BRACONNOT, dann MULDER, FREMY und besonders ÇHODNEW fanden, dass der Saft von reifen Aepfeln und Birnen, welcher, wie bekannt, nach dem Einkochen Gelée giebt, Flocken absçheidet, wenn man ihn nach dem Aufkochen mit Alkohol und Salzsäure vermischt, und nannten diese Abscheidung Pectin.

Die Zusammensetzung des getrockneten aschefreien Pectins ist C 40—44 %, H 5·5—5·8 %, O 50·2—54·5 %, was also nicht einem Kohlenhydrat, wohl aber nach FREMY der Formel $C_{32}H_{48}O_{32}$, nach CHODNEW der Formel $C_{14}H_{21}O_{12}$ entspricht ($C_{28}H_{42}O_{24}$).

Durch Kochen mit Wasser geht das nach FREMY die Formel $C_{32}H_{48}O_{32}$ besitzende Pectin in Parapectin, $C_{32}H_{46}O_{31}$, und dieses mit Basen in Metapectin, $C_{32}H_{46}O_{31}$, über, und, falls die Basen in etwas grösserer Menge vorhanden sind, bildet sich ebenfalls Parapectinsäure.

Digerirt man ferner Rübenmark mit Salzsäure, so erhält man nach CHODNEW pectinige Säure, welche nach CHODNEW $C_{28}H_{42}O_{25}$, nach FREMY $C_8H_{14}O_9$ ist, also ebenfalls Formeln mit weniger Wasserstoff als den Kohlenhydraten zukommt, besitzt.

Nach REICHARDT (936) dagegen erhält man das Kohlenhydrat Pararabin (s. d.) bei gleicher Behandlung, und dieses geht mit Kalkmilch in die ebenfalls die Zusammensetzung der Kohlenhydrate zeigende Arabinsäure oder Metapectinsäure über.

Nach STÜDE (935) wird der mit Kalk verbundenen Pectinsubstanz durch die Säure einfach der Kalk entzogen und hierdurch die Pectinsubstanz als Pectinsäure löslich. STÜDE stellte Pectin auch aus Rübenbrei durch Aufkochen mit Wasser, Fällen der Lösung mit Bleiessig, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Fällen der concentrirten Lösung mit Alkohol her.

BAUER (930) hat dagegen Pectin aus Aepfeln und Birnen untersucht und zuweilen allerdings Zahlen gefunden, welche sich den obigen nähern; war jedoch die Entfernung der Aschensubstanzen gut gelungen, so sind auch an den betreffenden Proben mehrfach die Zahlen der Kohlenhydrate gefunden worden.

Jedenfalls sind die früheren Pectinuntersuchungen nicht ohne Kritik zu betrachten.

3. Pectinsäuren.

Pectinsäure (wohl auch pectische Säure genannt), $C_{32}H_{44}O_{30}$ nach FREMY (938), $C_{12}H_{16}O_{11}$ nach REGNAULT (937), $C_{12}H_{16}O_{10}$ nach MULDER (939), $C_{14}H_{22}O_{14}$ nach CHODNEW (940) entsteht bei Einwirkung von kochendem Kali auf Pectin (FREMY), auf ausgewaschenes Rübenmark (CHODNEW). [Man solle denken, dass hierbei Metapectinsäure oder Arabinsäure, in welche die Pectinsäure mit Alkalien übergehen soll, entstehen muss (TOLLENS)]. Als Zwischenprodukt soll Pectosinsäure, $C_{32}H_{46}O_{31}$, entstehen (938).

Nach FREMY auch aus Rübenmark mit schwacher Salzsäure und nachherigem Behandeln mit nicht zu viel Soda, weil mit viel Alkali die Pectinsäure in Metapectinsäure übergehen soll (s. pag. 214).

Die Pectinsäure bildet amorphe Salze, z. B. das Silbersalz (937), deren eine Anzahl von CHODNEW beschrieben ist, und welche die Formel $C_{14}H_{20}O_{14}M_2$ besitzen.

Durch längeres Kochen mit Wasser geht die Pectinsäure nach FREMY in

Parapectinsäure, $C_{24}H_{34}O_{23}$ oder $C_{32}H_{44}O_{30}$, und diese mit Alkalien in Metapectinsäure über.

Letzterer schrieb FREMY die Formel $C_8H_{10}O_7$ oder $C_8H_{14}O_9$ zu (941), und erklärte sie für optisch inactiv, während SCHEIBLER's Metapectinsäure (942) aus Rüben meist links, diejenige aus Gummi arabicum bald links, bald rechts drehte.

Die Metapectinsäure wird aus wässrigen Lösungen durch Säure bei Gegenwart von Alkohol als Gallerte gefällt (s. Arabinsäure).

Ueber Ueberpectinsäure, $C_{28}H_{38}O_{27}$, s. CHODNEW (pag. 379). Beim Erhitzen auf 200° gehen Pectin und Derivate nach FREMY in Pyropectinsäure, $C_{14}H_{18}O_9$, über.

Im Folgenden möge eine Uebersicht der Formeln von FREMY und von CHODNEW gegeben werden:

	FREMY (943)	CHODNEW (944)
Pectin	$C_{32}H_{48}O_{32}$	
Parapectin . . .	$C_{32}H_{48}O_{32}$	$C_{28}H_{42}O_{24}$
Metapectin . . .	$C_{32}H_{48}O_{32}$	
Pectosinsäure . .	$C_{32}H_{46}O_{31}$	—
Pectinsäure . . .	$C_{32}H_{44}O_{30}$	—
Parapectinsäure .	$C_{24}H_{34}O_{23}$	$C_{14}H_{20}O_{13}$ oder $C_{14}H_{22}O_{14}$
Metapectinsäure .	$C_8H_{14}O_9$	—
Pectinige Säure .	—	$C_{28}H_{42}O_{25}$
Ueberpectinsäure .	—	$C_{28}H_{38}O_{27}$
Pyropectinsäure .	$C_{14}H_{18}O_9$	—

In Betreff der Ueberführung in Glycosen herrscht Widerspruch. Während CHODNEW die Ueberführung von Pectinkörpern in Glycosen beim Erwärmen mit Säure behauptet, stellt STÜDE (935) dies ebenso bestimmt in Abrede. Jedenfalls ist festzuhalten, dass die Metapectinsäure (Arabinsäure), welche aus anderen Pectinkörpern entsteht, entschieden beim Erwärmen mit Säuren Arabinose, welche FEHLING'sche Lösung reducirt und die Zusammensetzung der Kohlenhydrate (wenn auch die Formel $C_5H_{10}O_5$) besitzt, liefert.

Andere Pectinkörper, d. h. gallertige oder schleimige Substanzen aus Pflanzen, welchen weniger Wasserstoff als die Formel eines Kohlenhydrates verlangt, zugeschrieben wird, sind aus der Rinde und den Kapseln der Rosskastanie von ROCHLEDER (945), aus den Früchten der Syringe, aus den Gelbschoten, d. h. den Früchten von *Gardenia grandiflora,* aus den Kappern von ROCHLEDER und HLASIWETZ (946) neben Rutinsäure, aus *Tropaeolum majus* von ROCHLEDER (947), aus Enzianwurzel von POUMARÈDE und FIGUIER (933) hergestellt und sollen auch aus Holz und Salpetersäure, sowie bei der freiwilligen, langsamen Zersetzung von Schiessbaumwolle entstehen, ferner ist auch das Bassorin des Traganthgummi wohl als Pectinsubstanz aufgefasst worden.

In Hinsicht dieser Körper ist ebenso wie oben der Wunsch nach Wiederholung der früheren Untersuchungen gerechtfertigt. Am einfachsten wäre jedenfalls die Einreihung der Pectinkörper in »Gummi« oder »Pflanzenschleim«, d. h. die Betrachtung derselben als »Saccharo-Colloïde«.

Ein den Pectinsubstanzen nahestehender, übrigens jedenfalls noch gemengter Stoff wird unter dem Namen Algin von STANFORD industriell aus Algen, besonders *Laminaria*-Arten, hergestellt (930a).

IV. Substanzen, welche den Glycosen nahe stehen, früher dazu gerechnet wurden, aber entweder nicht genau die Zusammensetzung derselben besitzen oder aus andern Gründen nicht zu den eigentlichen Kohlenhydraten gerechnet werden können.

An die Kohlenhydrate schliessen sich einige Substanzen an, welche bisher fast stets zu den Glycosen gerechnet wurden, denen dieselbe Formel $C_6H_{12}O_6$ beigelegt wurde, und welche in der That einige der Eigenschaften der Glycosen besitzen, denen jedoch andere charakteristische Eigenschaften fehlen.

Von einer dieser Substanzen, der Arabinose, ist ganz kürzlich erwiesen, dass sie zwar analoge Constitution besitzt, aber nicht in die Reihe mit 6 Atomen Kohlenstoff gehört, sondern $C_5H_{10}O_5$ ist, von dem Inosit, $C_6H_{12}O_6$, von welchem schon früher die Zugehörigkeit zu den eigentlichen Kohlenhydraten (den Glycosen) bezweifelt wurde, ist kürzlich nachgewiesen, dass er zu den Benzoladditionsprodukten gehört, und dasselbe ist u. a. vom Quercit, $C_6H_{12}O_5$, anzunehmen.

A. Substanzen, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss des Wassers besitzen.

1. Arabinose, $C_5H_{10}O_5$ (früher $C_6H_{12}O_6$)

Pectinose. Arabinzucker. Pectinzucker.

Zuerst von Scheibler (948) aus Metapectinsäure, welche aus Rübenmark mit Kalk extrahirt war, durch Kochen mit Schwefelsäure rein dargestellt, dann auf gleiche Weise aus Gummi arabicum gewonnen, s. a. Claësson (949).

Von Sachsse und Martin (95) und neuerdings von Bauer (951) und Kiliani (952) aus Kirschgummi, von v. Sandersleben (953) aus Traganth erhalten. O'Sullivan's (954) β-Arabinose $[(\alpha)j = 111°]$ ist wahrscheinlich Arabinose.

Einen körnig krystallisirten Stoff, welcher nicht

gährungsfähig war, hat GUÉRIN (954a) schon aus Gummi arabicum erhalten.

Zur Darstellung benutzt man entweder Gummi arabicum-Sorten, welche mit Salpetersäure wenig Schleimsäure geben (949), oder nach BAUER besser Kirschgummi. Nach KILIANI's (952) Beobachtungen (welche ich bestätigen kann) wird 1 Kilo Kirschgummi mit 8 Litern 2proc. Schwefelsäure 18 Stunden lang im Wasserbade gekocht, dann mit Barytwasser (oder kohlensaurem Baryt) neutralisirt, auf ein kleines Volum eingedampft und mit 96proc. Alkohol versetzt, vom ausgefallenen Gummi abgegossen, abdestillirt, wieder mit Alkohol versetzt und aus der alkoholischen Lösung ein Syrup, und aus diesem allmählich Arabinose erhalten. Die Kochflüssigkeiten riechen stets nach Furfurol und zeigen rothe Reaction mit essigsaurem Anilin (STONE u. TOLLENS).

Mehrfach hat sich mir gezeigt, dass es schwer ist, ohne gründliches Umkrystallisiren mit Knochenkohle gute Krystallisation und richtige Zahlen für $(\alpha)_D$ zu erzielen.

Arabinose ist sicher verschieden von Galactose (948, 955) (s. Galactose).

Arabinose krystallisirt in hübschen Prismen (948, 955, 956), dreht stärker als Galactose, $(\alpha)_D = 104{\cdot}4$—$105{\cdot}4$ (949, 955). Der Schmelzpunkt ist 160° (948, 958). Sie liefert mit FISCHER's Reagens Phenyl-Arabinosazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, von 157—158° (948b, 957) Schmp.

Arabinose ist nach SCHEIBLER (948) und v. LIPPMANN (955) der Hefe-Gährung unfähig, und jedenfalls gährt sie sehr langsam und unvollständig (STONE und TOLLENS).

Mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure, dagegen Oxalsäure.

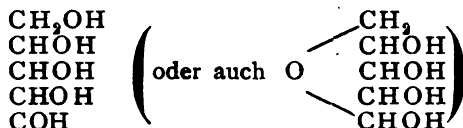
Mit Brom und Silberoxyd entsteht Arabonsäure (951), welche nach früherer Ansicht $C_6H_{10}O_6 (= C_6H_{12}O_7 - H_2O)$, nach KILIANI (957) dagegen $C_5H_{10}O_6$ ist, welche Salze der Formel $C_5H_9O_6M$ liefert und abgeschieden als Lacton, $C_5H_8O_5$, krystallisiren wird.

Mit 60—70proc. Blausäure bildet Arabinose ein Cyanwasserstoffadditionsprodukt, welches mit Salzsäure erst ein krystallisirtes Amid, $C_6H_{13}NO_6$, und dann Arabinosecarbonsäure, $C_6H_{12}O_7$, oder vielmehr das schwierig krystallisirbare Lacton derselben, $C_6H_{10}O_6$, liefert. Letzteres schmilzt bei 145—150°, $(\alpha)_D = -54{\cdot}8°$.

Dies geht mit Jodwasserstoff in das Lacton der normalen Hydroxycapronsäure und in normale Capronsäure über.

Die Arabinosecarbonsäure besitzt also dieselbe Constitution, welche der Glyconsäure zugeschrieben wird, ist aber doch nicht identisch mit letzterer, weil sie mit Salpetersäure nicht in Zuckersäure übergeht, sondern das Doppel-Lacton, $C_6H_6O_6$, einer der Zuckersäure isomeren von KILIANI als Metazuckersäure bezeichneten Säure, $C_6H_{10}O_8$, liefert (1179).

Nach dieser Untersuchung ist Arabinose als



zu betrachten.

Mit Natriumamalgam liefert Arabinose nach SCHEIBLER (959) und KILIANI (960) einen dem Sorbit sehr ähnlichen, aber ohne Wasser krystallisirenden Körper von 102° Schmp., den Arabit.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt Arabinose leicht unter Bildung von viel Furfurol [STONE und TOLLENS (957a, 1169)] und Huminsubstanz. Lävulinsäure hat hierbei nicht nachgewiesen werden können, und die betr. Angabe von CONRAD und GUTHZEIT (958) ist ohne Bedeutung, weil die entstandene Säure nicht abgeschieden, sondern nur titrirt worden ist. (Nach vorläufigen Versuchen glaube ich, dass eine andere krystallisirte Säure entsteht.)

Arabinose verhält sich also anders als Dextrose u. s. w. und ist keine wahre Glycose.

Mit Kalk bildet sich eine durch Alkohol fällbare Kalkverbindung (948).

2. Cerasinose, $C_6H_{12}O_6$ oder $C_5H_{10}O_5$.

Entsteht aus Kirschgummi beim kurzen Kochen mit $\frac{1}{10}$ Thl. concentrirter Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser und wird nach dem Entfernen der Schwefelsäure, Eindampfen etc. durch übliche Behandlung mit Alkohol in Krystallen gewonnen. Zerbrechliche Krystalle, welche sich bei 100° unter Bräunung zersetzen, $(\alpha)_D = 89{\cdot}09°$ (SACHSSE und MARTIN).

Beim Erhitzen mit Säure und bei längerem Aufbewahren geht Cerasinose in Arabinose über, welcher sie überhaupt ausserordentlich ähnlich ist [MARTIN (950)].

3. Methylenitan. Formose. Polymerisirtes Formaldehyd.

Von BUTLEROW (961) aus Lösungen von Oxymethylen durch Erwärmen mit Kalkwasser erhalten. Hierbei entsteht neben ameisensaurem Kalk eine nach dem Concentriren von jenem durch absoluten Alkohol trennbare, syrup- oder gummiartige Substanz, welche FEHLING'sche Lösung reducirt, jedoch optisch inactiv und der Gährung unfähig ist. Als Zusammensetzung fand BUTLEROW Zahlen, aus welchen er $C_7H_{14}O_6$ berechnete, von welchen einige jedoch auch auf Gemenge von $C_{12}H_{22}O_{11}$ und $C_6H_{10}O_5$ passen.

Von TOLLENS sind die Versuche BUTLEROW's erweitert (962). Mit Baryt findet wie mit Kalk die Condensation von Formaldehydlösungen statt, indem bei 50—60° sich die Flüssigkeiten gelb färben und bald flockige, gelbbraune Niederschläge geben. Nach dem Ausfällen des Baryts und Concentriren wird ein Syrup oder Gummi von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ erhalten, welcher folglich die Formel eines Kohlenhydrates und ebenfalls die Fähigkeit, FEHLING'sche Lösungen zu reduciren,

besitzt, welcher jedoch nur ¼ der den Glycosen zukommenden Kupferoxydulmenge reducirt und keinesfalls eine Glycose ist, denn neben optischer Inactivität und mangelnder Gährfähigkeit liefert er beim Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure keine Lävulinsäure, es entsteht dagegen beim Erhitzen mit Schwefelsäure etwas Milchsäure.

In letzter Zeit hat nun O. Löw (963) die Versuche von BUTLEROW mit Kalk in der Kälte wiederholt und süssschmeckende Syrupe der Formel $C_6H_{12}O_6$ resp. $C_6H_{10}O_5$ erhalten, welche er für eine wahre Glycose hält und Formose nennt. Die Formose reducirt nach Löw FEHLING'sche Lösung ähnlich wie Dextrose, und sie liefert die allgemeinen Aldehyd- sowie Glycosereactionen, z. B. Färbungen mit α-Naphtol und Säuren, sowie Pikrinsäure und Natron, Entfärbung von Indigolösung und Natron etc.

Mit Zink sowie Zinn entsteht eine ähnliche von Löw »Pseudoformose« genannte Substanz (963b).

Beide »Formosen« geben nach Löw mit Phenylhydrazin nicht gleich, sondern erst beim Abdampfen eine erst als Oel ausfallende, dann sich in bei 123° schmelzende Krystalle umwandelnde Verbindung, nach Löw $C_{18}H_{22}N_4O_3$.

»Formose« giebt mit Salpetersäure weder Schleimsäure noch Oxalsäure, mit Brom Säuren unbestimmter Natur (Trioxybuttersäure?) mit Natrium-Amalgam kein Glycerin.

Mit Spaltpilzen entsteht Milchsäure. Beim Erhitzen mit Säure etwas Furfurol (1184).

TOLLENS und WEHMER (964) haben Löw's Arbeit über Condensation mittelst Kalk wiederholt und treten der Ansicht, der süsse Syrup sei eine reine Glycose, entschieden entgegen, denn die sogen. Formose liefert mit Salz- oder Schwefelsäure keine nachweisbare Menge Lävulinsäure, welch' letzteres der Fall sein müsste,

wenn nennenswerthe Mengen einer wahren Glycose in der Formose vorhanden wären. Das von Löw hervorgehobene Verhalten der Formose zu Phenylhydrazin ist nicht das von den Glycosen gezeigte, denn es entsteht erst bei längerem Erwärmen und Abdampfen von »Formose« mit dem FISCHER'schen Reagens eine Ausscheidung, welche nach Löw auch anders constituirt ist als die Glycosazone. Ausscheidungen entstehen auch bei Abwesenheit jeglicher Formose zuweilen beim Eindampfen von Gemengen von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron (WEHMER und TOLLENS).

Nach WEHMER (1180) sind auf Formose-Lösungen gelegte Blätter nicht im Stande, Stärke zu bilden. Nach ARTH. MEYER ist dies übrigens mit Raffinose auch nicht der Fall (s. pag. 7).

Ob die Formose Glycerinsäurealdehyd, Milchsäurealdehyd, Glycerose, Erythrose oder etwa etwas der Arabinose Nahestehendes enthält, ist bis jetzt unbekannt; jedenfalls ist sie keine der Dextrose an die Seite zu stellende wahre Glycose.

Aehnlich reducirende Syrupe hat RENARD (965) bei der Electrolyse von Dextrose-, Glycol-, Mannit-, Glycerinlösungen vermuthlich aus dem zuerst gebildeten Oxymethylen erhalten. Mit Baryt liefern diese Produkte wie Löw's »Formose« Verbindungen, mit Schwefelwasserstoff wachsartiges, amorphes $C_6H_{12}S_4O_2 + H_2O$.

4. Phenose, $C_6H_{12}O_6$.

Eine von CARIUS (966) aus Benzol erhaltene glycoseähnliche Substanz. Das aus Benzol durch Addition von 3 Mol. unterchloriger Säure erhaltene

Chlorhydrin, $C_6H_9Cl_3O_3$, wird durch Erwärmen mit Alkalien, am besten kohlensaurem Natron, höchst vorsichtig in 1proc. Lösung zersetzt, dann von dem Kochsalz mittelst Alkohol getrennt u. s. w., und schliesslich die Phenose mit ammoniakalischem essigsaurem Blei gefällt.

Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat liefert die Phenose als festes, nach Löw (967) erst süss, hinterher scharf schmeckendes Gummi. Wehmer (968) gelang es übrigens nicht, ein zur Untersuchung geeignetes Präparat zu erhalten, indem die dargestellte Substanz augenscheinlich zersetzt war.

Phenose zersetzt sich bei 100°, ferner beim Erwärmen mit verdünnten Säuren und Alkalien unter Bildung von Humuskörpern, mit Alkalien entsteht eine der Glucinsäure ähnliche, amorphe Salze (das Bleisalz wird körnig krystallinisch) bildende Säure.

Conc. Schwefelsäure bildet eine gepaarte Säure.

Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Fehling'sche Lösung wird in der Kälte langsam, schnell in der Wärme reducirt.

Der Alkohol- und Milchsäuregährung ist die Phenose unfähig.

Mit Kali liefert Phenose eine Verbindung, aus welcher mit Bleiessig $C_6H_6O_6Pb_3$ ausgefällt wird.

Kalk, Baryt und kohlensaurer Kalk werden gelöst.

Das oben genannte Trichlorhydrin der Phenose schmilzt bei etwa 10° und ist in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser, zieht aber leicht Wasser an, wobei es sich verflüssigt.

Mit Jodwasserstoff entstehen β-Hexyljodür und bei 68—72° siedendes Hexylen.

5. Inosit, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$.

Phaseomannit. Nucit.

Eine im Pflanzenreich und vielleicht auch im Thierreiche sehr verbreitete Substanz, deren Zusammensetzung diejenige eines Kohlenhydrates ist, deren Eigenschaften jedoch nicht zu denen der Kohlenhydrate passen, so dass [wie schon im Jahre 1850 Marchand (969)] Wehmer (970) und ich vor einiger Zeit Zweifel an der Zugehörigkeit des Inosites zu den Kohlenhydraten ausgesprochen

haben, welche in der neuesten Zeit durch MAQUENNÉ's Untersuchung glänzend bestätigt sind, indem Inosit zu den Additionsprodukten des Benzols gehört und also kein Kohlenhydrat ist.

Inosit wurde von SCHEERER im Fleischsaft entdeckt (971), von SOKOLOW und Anderen (972) in verschiedenen Organen gefunden, ebenso in niederen Thieren (973). Im Harn bei *Diabetes insipidus* (974), doch nicht immer (974), weiter im Harn bei *Morbus Brighti* (972) und bei übermässiger Wasserzufuhr (975), ferner auch zuweilen neben Dextrose bei *Diabetes mellitus* (975).

Inosit oder ein ähnlicher Körper scheint von DANILEWSKY (1186) aus Eiweisskörpern mit Pankreas z. Thl. isolirt zu sein.

Aus grünen Schnittbohnen isolirte VOHL (976) eine von ihm zuerst Phaseomannit (von *Phaseolus)* genannte Substanz, welche sich als identisch mit Inosit erwies, und später wurde Inosit in sehr vielen Vegetabilien gefunden, so in Erbsen, Kartoffelsprossen, Spargelkraut, Pilzen u. s. w., s. bes. MARMÉ (977). In den Blättern der Esche, in jungen Weinblättern (978) (50 Kilo Blätter geben 1·6 Grm. Inosit), Nussblättern (979, 982) (dieser Inosit wurde zuerst als Nucit beschrieben), den Blutungssäften des Weinstocks (980), dem Traubensaft (981), stets neben Glycosen. Ganz kürzlich ist ferner aus vielen verschiedenen Vegetabilien, u. a. auch aus Rankengewächsen und gekeimten Bohnen, Inosit hergestellt [FICK und KOBERT (981 a)].

Zur Darstellung aus Fleisch, Harn, Gehirn sowie aus den genannten Vegetabilien benutzt man die Eigenschaft des Inosits, nicht durch Bleizucker oder Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalischen Bleiessig ausgefällt zu werden, man befreit also die betreffenden mit Wasser bereiteten Extracte durch Bleiessig von anderen fällbaren Substanzen und schlägt den Inosit dann mit Bleiessig und etwas Ammoniak nieder. Diesen

zweiten Niederschlag zersetzt man mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, dampft ein und setzt Alkohol und etwas Aether zu, worauf der Inosit krystallisirt (977).

Grüne Bohnen kann man nach einmaligem Aufkochen mit etwas Wasser auspressen und den eingedampften Saft mit etwas Alkohol versetzen, worauf allmählich sich Inositkrystalle abscheiden, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden (976).

Maquenne (982) hat aus Nussblättern fast $\frac{3}{10}$ % Inosit erhalten, bei dessen Darstellung und Reinigung er die gegenüber den Zuckerarten grössere Resistenz des Inosits gegen Salpetersäure benutzte.

Grosse, durchsichtige, monoklinische Krystalle, welche an der Luft leicht das Krystallwasser verlieren und verwittern, ebenso bei 100°. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimiren kleine Quantitäten unzersetzt (984). Schmelzpunkt 218°. Aus Essigsäure krystallisirt er wasserfrei.

Bei 10·5° ist er in 16 Thln., bei 12° in 10 Thln., bei 24° in 6·5 Thln. Wasser löslich, Alkohol löst Inosit um so schwerer, je stärker er ist.

Verschieden von den Glycosen ist Inosit sowohl gegen Säuren, als auch gegen Basen sehr resistent, mit Säuren bildet er keine Lävulinsäure (985), mit Alkalien tritt keine Gelbfärbung ein, und ebenso wenig zeigt er Reduction alkalischer Kupferlösung.

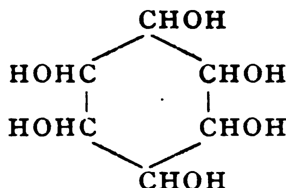
Wird Inosit mit Oxalsäure erhitzt, so zersetzt sich letztere unter Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure (1181).

Inosit ist optisch inactiv und der Alkoholgährung unfähig, wohl aber zeigt er mit Käse und Kreide Milchsäuregährung, hierbei entsteht nach Vohl (986) Aethylidenmilchsäure, nach Hilger (981) aber Aethylenmilchsäure, welche durch Oxydation in Malonsäure übergeführt werden kann.

Maquenne hat nachgewiesen, dass Inosit den Benzolverbindungen zuzurechnen ist, indem Maquenne aro-

matische Derivate aus demselben erhielt. So giebt Jodwasserstoff bei 170.° Benzol, Phenol und Trijodphenol, besonders aber ist das Verhalten zu Salpetersäure beweisend; bei Behandlung mit Salpetersäure entstehen gelbroth werdende Stoffe (s. SCHEERER's Reaction), und MAQUENNE hat das Tetraoxychinon von NIETZKI und BENCKISER (987), $C_6H_4O_6$, und nachher Rhodizonsäure, $C_6H_2O_6$, Perchinon, Trichinoylbenzol von NIETZKI und BENCKISER oder Oxycarboxylsäure von LERCH (987a), $C_6H_{16}O_{14}$ oder $C_6O_6 + 8H_2O$, und endlich Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, daraus erhalten.

Hiernach muss man dem Inosit die Struktur



(oder eine ähnliche) beilegen.

Qualitativer Nachweis:

Der Inosit zeigt keine Glycosereactionen.

Dampft man auf einem Porcellandeckel ein Körnchen Inosit mit etwas verdünnter Salpetersäure ein, setzt etwas Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdampft wieder, so bleibt eine röthlich gefärbte Masse (SCHEERER). Schöner erhält man nach SEIDEL (1091) die Reaction, wenn man nach dem Abdampfen mit Salzsäure Ammoniak oder essigsaures Natron und darauf Chlorbaryum zusetzt und stehen lässt. Nach GALLOIS setzt man zu der auf wenige Tropfen eingedampften Inositlösung einen Tropfen salpetersaure Quecksilberoxydlösung, wodurch ein beim Erwärmen dunkelrosaroth werdender Niederschlag entsteht, der sich beim Erkalten wieder entfärbt. Albuminate dürfen hierbei nicht gegenwärtig sein (974). Die SCHEERER'sche Reaction beruht auf der Bildung von Perchinon und Zersetzungsprodukten (s. o.).

Verbindungen.

Inosit liefert nach CLOETTA mit Bleiessig und Ammoniak, eine basische, erst gallert- dann kleisterartige Verbindung, $2C_6H_{12}O_6 + 5PbO$ (972), welche zur Abscheidung benutzt wird.

Mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure wird Inosit nitrirt, und es lassen sich aus der mit Wasser gefällten Masse die Nitrate, sogen. Hexanitroinosit, $C_6H_6(NO_3)_6$, und Trinitroinosit, $C_6H_9(NO_3)_3$, in Krystallen gewinnen. Ersteres ist explosiv (988).

Mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink erhitzt bildet Inosit das Inosit-Hexacetat, $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$, bei 211° schmelzende Krystalle (1182), mit Benzoylchlorür das Inosit-Hexabenzoat, $C_6H_6(C_7H_5O_2)_6$, bei 258° schmelzende Krystalle, nebst anderen intermediären Stoffen.

Phosphorchlorür ist ohne Einwirkung, Phosphorchlorid wirkt bei 150° ein, Phosphorbromid bei niedrigerer Temperatur; bestimmte Produkte haben nicht erhalten werden können, und Benzolhexachlorid hat nicht nachgewiesen werden können.

Mit Chlornatrium ist keine Verbindung erhalten. S. a. Verbindungen der Dambose.

5b. Dambose, $C_6H_{12}O_6$ (990) (Inosit).

Nach kürzlich publicirten Untersuchungen von MAQUENNE (1182) ist »Dambose« völlig identisch mit Inosit. Dambonit ist also der Dimethyläther und Bornesit der Monomethyläther des Inosits.

Beim Verdampfen des Wassers, in welchem Kautschuk von Gabun (N'Dambo) beim Verarbeiten geknetet worden ist, sowie beim Eindampfen von rohem Kautschuksaft hat GIRARD Krystalle von Dambonit (s. Handwörterbuch d. Chem. IV, pag. 463), oder $C_8H_{16}O_6 + 3H_2O$ erhalten, welche sich als Di-Methylester der Dambose, $C_6H_{12}O_6$, erwiesen haben, indem sie mit Jodwasserstoff auf 110° erhitzt Jodmethyl und Dambose liefern.

Aehnlich wird beim Verdampfen des Wassers vom Verarbeiten des Kautschuks von Borneo der krystallisirte Bornesit, $C_7H_{14}O_6$,

erhalten, welcher mit Jodwasserstoff zu Methyljodür und Dambose zerfällt und Mono-Methyl-Dambose ist (992) (s. Handwörterbuch IV, pag. 446).

Dambose, $C_6H_{12}O_6$ (Inosit), bildet nach GIRARD weisse, bei 230° [218° (1182)] unter Zersetzung schmelzende Krystalle, welche optisch inactiv und auch im Uebrigen wenig reactionsfähig sind; denn FEHLING'sche Lösung und Kalilauge sind ohne Einfluss. Brom wirkt bei 180°, Phosphorchlorid bei 150° ein, letzteres liefert eine campherartig riechende Substanz. Salpetersäure bildet Oxalsäure und die von MAQUENNE aus Inosit erhaltenen Stoffe.

Conc. Salpetersäure und Schwefelsäure liefern eine explodirende Nitroverbindung (991).

Conc. Schwefelsäure giebt Dambose-Schwefelsäure, welche Salze mit Baryum und Blei liefert (man sehe die Formeln von GIRARD nach), und welche FEHLING'sche Lösung reduciren.

Mit ammoniakalischem Bleiessig bildet sich

Dambose-Bleioxyd, $C_6H_{10}O_6 \cdot Pb + PbO$, und mit methylalkoholischer Barytlösung

Dambose-Baryt, $C_6H_{12}O_6$, BaO.

Matezit, $C_9H_{17}O_9 \cdot CH_3$, und Matezo-Dambose, $C_9H_{18}O_9$, sind von GIRARD aus Kautschuk von Madagascar (dort *Mateza roritina* genannt) abgeschieden und dem Bornesit und der Dambose sehr ähnlich, sie stehen im selben Verhältniss zu einander wie jene, und Jodwasserstoff lässt aus dem Matezit die Matezo-Dambose entstehen. Matezo-Dambose dreht schwach rechts, $(\alpha)_D = 6°$, und schmilzt bei 235°, Matezit dreht stärker rechts, $(\alpha)_D = 79°$ und schmilzt bei 181°.

6. Scyllit, $C_6H_{12}O_6$.

Ein, wie es scheint, dem Inosit nahe stehender Körper. Von FRERICHS und STÄDELER (989) aus Nieren und Leber des Hundshaifisches *(Scyllium canicula)*, Rochens und anderer Knorpelfische mittels Alkohol isolirt. Schwach süss schmeckende, in Wasser schwerer als Inosit lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Prismen, welche leichter als Inosit krystallisiren.

Ist sehr beständig gegen Säuren und Alkalien, zeigt keine Zuckerreactionen, aber auch nicht die Inositreactionen. Bildet mit Bleiessig eine gallertartige Fällung, aber mit Salpetersäure von 1·3 spec. Gew. kein Nitrat.

7. Quercin, $C_6H_{12}O_6$.

Ein von VINCENT und DELACHANAL (1092) aus den Mutterlaugen des Quercits (pag. 158) erhaltener, dem Inosit sehr ähnlicher Körper.

Quercin krystallisirt mit Wasser in grossen Prismen, welche leicht verwittern und nur in der Kälte beständig sind. Das Anhydrid bildet klinorhombische Prismen, welche bei 340° schmelzen und sich in 66 Thln. Wasser lösen. Drehung ist nicht vorhanden.

Mit Essigsäure-Anhydrid entsteht

Quercin-Hexacetat, $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$, lange, bei 301° schmelzende Krystalle.

Mit Salpetersäure und dann Chlorcalcium giebt Quercin die SCHEERER'sche Inositreaction.

Der hohe Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit in Wasser unterscheiden Quercin und Inosit.

8. Bergenin, $C_6H_8O_4$.

Unter obigem Namen wird ein krystallisirter, FEHLING'sche Lösung reducirender Körper beschrieben, welchen GARREAU und MACHELART (988b) aus *Saxifraga*-Arten hergestellt haben. Die Zusammensetzung ist diejenige einer Glycose $-2H_2O$.

B. Substanzen, welche mehr Wasserstoff besitzen, als dem Verhältniss der Kohlenhydrate entspricht.

a) Substanzen, welche sich in ihren Eigenschaften den Glycosen nähern, jedoch ein Atom Sauerstoff weniger enthalten.

1. Isodulcit, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$.

Rhamnodulcit. Hesperidinzucker. Rhamnose (1183).

Isodulcit entsteht aus Quercitrin (1003, 1005) und Xanthorhamnin (1004) bei der Hydrolyse mittelst verdünnter Schwefelsäure neben Quercetin resp. Rhamnetin (1003). Man entfernt Beimengungen, welche die Krystallisation hindern, mittelst Alkohol. Früher war es (1006) optisch inactiv und wohl weniger rein erhalten.

Aus Naringin, dem Glycosid aus Pomeranzenäpfeln und Orangenblüthen (s. Handwörterbuch IV, pag. 483), ent-

steht bei der Hydrolyse mittelst verdünnter Schwefelsäure Isodulcit (1007), welcher früher als Hesperidinzucker beschrieben worden ist (1008). Daneben entsteht auch Dextrose, wenigstens hat WILL (1009) mit Phenylhydrazin ein Phenylosazongemisch erhalten, aus welchem Aceton das darin lösliche Phenylisodulcitazon herauszieht und bei 204° schmelzendes Phenylglycosazon zurücklässt.

RAYMAN (1009a) hat grössere Mengen Isodulcit aus einem Abfallsprodukt der Verarbeitung von Quercitronrinde, welches als *Resina Quercitri* verkauft wird, erhalten.

Isodulcit bildet gute, glänzende, süss schmeckende Krystalle, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. Bei vorsichtigem Trocknen verliert er H_2O und schmilzt bei 90·9—93° (HLASIWETZ und PFAUNDLER fanden 105—110°). Krystallform (1010).

FEHLING'sche Lösung wird fast wie von Dextrose reducirt; 1 Cbcm. FEHLING'scher Lösung = 0·00522—0·00549 Grm. Isodulcit, s. a. (1183). Auch alkalische Quecksilberlösung wird reducirt, überhaupt zeigt Isodulcit die Reactionen der Glycosen, so auch mit (α)-Naphtol und Schwefelsäure Violettblaufärbung (1009a).

100 Thle. Wasser lösen bei 18° 56·39 und bei 30° 69·97 Thle. Isodulcit. Spec. Gew. bei 20° auf Wasser von 4° 1·4708 (1009a).

Rechtsdrehend, $(\alpha)_D = +8·1°$, 9·4°. Alkoholische Lösungen drehen weniger oder gar links (1183).

Isodulcit gährt nicht mit Hefe.

Isodulcit giebt nach WILL (1009) und E. FISCHER und J. TAFEL (1011) mit Phenylhydrazin ein bei 180° schmelzendes Phenylosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_3$, welches in Aceton viel löslicher als Phenyldextrosazon ist. Nach RAYMAN (1009a) ist es $C_{30}H_{32}N_4O_7$ und schmilzt bei 171°.

Mit Anilin entsteht krystallisirtes Isodulcit-Anilin, $C_6H_{12}O_4 \cdot NC_6H_5$, Schmp. 118° (1183).

Mit Natriumalkoholat fällt aus alkoholischer Isodulcitlösung (1012)

Isodulcit-Natron, $C_6H_{12}Na_2O_6$ (= $C_6H_{12}O_5$, Na_2O).

Mit Silberoxyd liefert Isodulcit nach HERZIG Acetaldehyd und Essigsäure (1012a, 1185), hiernach ist eine Methylgruppe im Isodulcit anzunehmen.

Mit Salpetersäure oxydirt liefert Isodulcit nach MALIN (1013) Isodulcitsäure, $C_6H_{10}O_9$ ($C_6H_8O_8+H_2O$?).

Mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht ein Trinitrat.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure hat RAYMAN (1009a) keine Lävulinsäure erhalten, jedoch reichlich Huminstoffe und Ameisensäure.

Mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht Isodulcit-Trinitrat.

Mit Natriumamalgam entsteht ein Syrup.

Mit Chlorbenzoyl entsteht ein Gemenge von Tri- und Tetra-Benzoeester, mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natrium entsteht Isodulcit-Tetraacetat, $C_6H_8O(C_2H_3O_2)_4$, als harzartige Masse (1009a).

Isodulcit wird die Constitution der Glycosen, jedoch ein Hydroxyl weniger haben.

b) Substanzen, welche sich in ihren Eigenschaften dem Inosit nähern, jedoch ein Atom Sauerstoff weniger enthalten.

2. Quercit, $C_6H_{12}O_5$.

Eichelzucker.

Ein dem Isodulcit isomerer Körper, welcher dem Inosit sehr nahe steht und die Zusammensetzung des Inosites mit einer Hydroxylgruppe weniger besitzt, d. h. vielleicht ein 5werthiger Alkohol des Hexahydrobenzols, C_6H_{12}, d. h. $C_6H_7(OH)_5$ ist, vielleicht übrigens auch eine Methylgruppe besitzt.

Schon vor langer Zeit von BRACONNOT (993) sowie von DESSAIGNES (994) aus Eicheln hergestellt, wurde er in neuerer Zeit von HOMANN (995) und von PRUNIER (996)

genauer untersucht und seine Constitution festgestellt. Zur Darstellung werden Eicheln mit Wasser extrahirt, das Extrakt mit Kalk gekocht, filtrirt, neutralisirt, mit Hefe versetzt, um gährungsfähigen Zucker fortzuschaffen, und nach vollendeter Gährung abgedampft, worauf der Quercit krystallisirt.

Quercit bildet in 8—10 Thln. Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether, Benzol etc. lösliche, bei 222° schmelzende Krystalle. Quercit ist rechtsdrehend, $(\alpha)_D = +24{\cdot}27°$. Im Vacuum erhitzt lässt er zuerst Quercitäther, $C_{12}H_{22}O_9$, dann Quercitan, $C_6H_{10}O_4$ (s. u.), endlich Chinon, Hydrochinon, Pyrogallol etc. destilliren.

Gegen wässriges Alkali und FEHLING'sche Lösung ist Quercit indifferent.

Beim Schmelzen mit Kali bildet Quercit Hydrochinon, Chinon u. s. w., ferner Oxalsäure und Malonsäure (996).

Mit Jodwasserstoff erhitzt giebt Quercit Benzol, Phenol, Pyrogallol, ferner Hexyljodür, Hexylen etc.

Bromwasserstoff giebt aromatische Körper (996).

Verdünnte Mineralsäuren greifen nicht an.

Concentrirte Schwefelsäure bildet Quercit-Schwefelsäure (s. u.) (993).

Gegen rauchende Salzsäure ist Quercit beim Erhitzen auf 100° scheinbar resistent, mit bei 0° gesättigter Salzsäure bildet sich bei 120—140°, besonders bei wiederholtem Erhitzen, eine Reihe von Chlorhydrinen (996) s. u., ferner Verbindungen des Quercitans (s. u.).

Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure; Schleimsäure entsteht nicht.

Mit Jod und Kali bildet Quercit nach RAYMAN (1009a) viel Jodoform.

Verbindungen des Quercits.

Bleiessig und Ammoniak fällen Quercit als Bleiverbindung. Mit Baryt entsteht gummiartiger Quercit-Baryt, $(C_6H_{10}O_5)_2BaO + 2H_2O$ (997).

Mit Chlorwasserstoff entstehen folgende Chlorhydrine (996).

Quercitmonochlorhydrin, $C_6H_{11}O_4Cl$. Bei 198—200° schmelzende Krystalle.

Quercittrichlorhydrin, $C_6H_9O_2Cl_3$. Bei 155° schmelzende Krystalle.

Quercitpentachlorhydrin, $C_6H_7Cl_5$. Bei 102° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol lösliche Krystalle.

Quercitmonobromhydrin, $C_6H_{11}O_4Br$, erhält man auf analoge Weise mit Bromwasserstoff, krystallinisch.

Quercit-Schwefelsäure (998) ist ziemlich beständig, ebensowenig wie ihre Salze krystallisirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° wird sie zerlegt, und der entstehende in Nadeln krystallisirende Körper ist nicht Quercit.

Conc. Salpetersäure mit Schwefelsäure bildet Quercit-Pentanitrat (995), $C_6H_7(NO_3)_5$, eine amorphe, explodirende Masse, welche mit Schwefelammonium Quercit regenerirt (997).

Mit Essigsäureanhydrid 8—10 Stunden oder länger auf 120—150° erhitzt liefert Quercit das Pentaacetat, bei geringerer Einwirkung andere Acetate.

Quercitdiacetat, $C_6H_{10}O_3(C_2H_3O_2)_2$, amorph.

Quercittetracetat, $C_6H_8O(C_2H_3O_2)_4$, amorph.

Quercitpentacetat, $C_6H_7(C_2H_3O_2)_5$, amorph.

Mit Phenylcyanat giebt Quercit bei 165°

Quercit-Penta-Phenylcarbamat (1189), $C_6H_7(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_5$, eine amorphe, in Benzol lösliche Masse von 120—140° Schmp.

Auch mit Buttersäure, Weinsäure, Benzoësäure und Stearinsäure liefert Quercit entsprechende Ester (999, 1000), so das Mono-, Tri- und Pentabutyrat.

Als Quercitäther und Quercitan beschreibt PRUNIER zwei beim Erhitzen von Quercit im Vacuum auf 240° entstehende Körper (s. o.).

Quercitäther, $C_{12}H_{22}O_9$, Schmp. 228—230°, sublimirbar, Quercitan, $C_6H_{10}O_4$, amorph, hygroskopisch, rechtsdrehend. Letzteres wird leichter aus dem Quercitan-monochlorhydrin, $C_6H_9O_3Cl$, erhalten, welches als Nebenprodukt bei Einwirkung von Salzsäure auf

Quercit entsteht. Es scheint ein Quercitan-acetat zu liefern.

3. Pinit, $C_6H_{12}O_5$.

Ein von BERTHELOT (1001) in einer mannaartigen Ausschwitzung von *Pinus lambertiana* aus Californien gefundene, süss schmeckende Substanz, welche dem Quercit ähnlich ist. Ist in den Mutterlaugen vom Krystallisiren des Coniferins enthalten (1002).

Man erhält den Pinit mittelst Alkohol, Thierkohle u. s. w. in harten, krachenden Krystallen von süssem Geschmack. Schmp. oberhalb 150°. Im Vacuum auf über 300° erhitzt, zersetzt er sich kaum. Stark rechtsdrehend, $(\alpha)j = 58{\cdot}6°$. Pinit reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, selbst nicht nach dem Kochen mit Säure, gährt nicht mit Hefe.

Mit einigen organischen Säuren bildet er Esterarten (999), mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure.

Mit Jodphosphor entsteht eine ölige nach Aceton, Phenol und salicyliger Säure riechende Substanz.

Mit ammoniakalischem Bleiessig wird Pinit-Bleioxyd, $C_6H_{12}O_5$, 2PbO, gefällt.

Erhitzen mit Salzsäure auf 100° ist ohne Wirkung.

4. Sennit, $C_6H_{12}O_5$.

Cathartomannit.

Eine in den Sennesblättern neben Cathartinsäure vorhandene Substanz, welche dem Isodulcit zuzurechnen ist und fast so süss wie Rohrzucker schmeckt.

Von DRAGENDORFF und KUBLY (1089) ziemlich rein mit anderer Formel, von KEUSSLER (1090) weniger rein, von SEIDEL (1091) rein und in grösserer Menge erhalten.

Sennesblätter werden mit Wasser extrahirt, das Extract wird abgedampft, mit Alkohol etc. gereinigt, und die Cathartinsäure etc. mit Bleioxyd entfernt, man fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff und lässt die zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit über Aetzkalk lange Zeit stehen, wobei der Sennit krystallisirt.

Bei 185·6° schmelzende Krystalle, welche sich in 1¾ Thln. Wasser, 47 Thln. 90proc., 440 Thln. absolutem Alkohol und ebenfalls in Methylalkohol lösen.

$(\alpha)_D$ in ca. 15proc. Lösung = 65·22°. FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt.

Mit Salpetersäure abgedampft, dann mit Ammoniak, essigsaurem Natron und Chlorcalcium oder Chlorbaryum giebt Sennit röthliche Farbenreactionen.

Mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure.

Sennit-Calcium, $C_6H_{10}CaO_5$,

Sennit-Baryum, $C_6H_{10}BaO_5$,

Sennit-Blei, $C_6H_{10}PbO_5$, entstehen beim Vermischen der Lösungen der betreffenden Basen und Sennitauflösung mit Alkohol. Kohlensäure fällt den Kalk nicht völlig aus.

Mit Essigsäureanhydrid bei 120° entsteht Sennit-Pentacetat, $C_6H_7(C_2H_3O_2)_5$. Amorph.

Mit Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht Sennit-Pentanitrat, $C_6H_7(NO_3)_5$. Amorph, verpuffend.

5. Chinovit, $C_6H_{12}O_4$.

Chinovinzucker.

Eine süss und nachher stark bitter schmeckende Substanz, welche sich aus α- und β-Chinovin (s. Handwörterbuch IV, pag. 451) durch Hydrolyse mittelst verdünnter Säuren bildet und von HLASIWETZ als $C_6H_{12}O_5$ (Mannitan) aufgefasst wurde. Nach LIEBERMANN und GIESEL (1187) ist die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4$, und nach ihnen, sowie OUDEMANNS (1187) ist der Name Chinovazucker zu verlassen.

Chinovit ist amorph. Er lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Siedep. ca. 300°.

Chinovit dreht rechts, $(\alpha)_D = 78·1°$; er reducirt FEHLING'sche Lösung, mit Hefe gährt er nicht.

Mit Salpetersäure liefert er Oxalsäure.

Chinovit-Triacetat, $C_6H_9O(C_2H_3O_2)_3$, entsteht

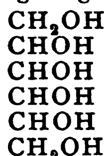
aus Chinovit mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160°. Krystallisirt. Schmp. 46—47°. Siedep. 303°.

Mit Phenylcyanat entsteht Chinovit-Di- oder Tri-Phenylcarbamat, $C_6H_{10}O_2(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ oder $C_6H_9O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_3$ (1188).

V. Mannit und Isomere.

Sechswerthige Alkohole der Formel $C_6H_{14}O_6$.

Wie in der Einleitung zu den Kohlenhydraten angeführt ist, sind die Mannite als sechswerthige Alkohole, $C_6H_{14}O_6$, mit normaler Lagerung der Kohlenstoffatome, d. h.



CH_2OH
CHOH
CHOH
CHOH
CHOH
CH_2OH

anzusehen, und von den Uebergängen von den Manniten zu den Kohlenhydraten und umgekehrt sind die Entstehung von Lävulose (Mannitose) aus Mannit und die Bildung von Mannit aus Lävulose und Dextrose, sowie von Dulcit aus Galactose durch Hydrogenisation schon mitgetheilt, ferner die Entstehung von Mannit bei der schleimigen Gährung.

Einige der 5werthigen Alkohole $C_6H_{12}O_5$ (z. B. Pinit (?), Isodulcit) haben die Zusammensetzung von Anhydriden der Mannite, doch sind keine Beziehungen zu den letzteren bekannt.

1. Mannit, $C_6H_{14}O_6$.

Mannazucker.

Der Mannit ist zuerst von Prout in der aus der Mannaesche ausfliessenden Manna gefunden und in Nädelchen hergestellt (1014). (Andere auch Manna genannte Droguen enthalten zuweilen andere Stoffe, so hält die Manna vom Sinai Rohrzucker und Glycosen (1015) (s. a. Melitose und Melezitose.)

Seitdem ist Mannit in vielen anderen Vegetabilien gefunden (1014). In Wurzeln, Blättern, Stengeln, ferner besonders in Pilzen und Algen. In letzterer Hinsicht ist auf das Vorkommen im Fliegenschwamm (1016), in *Agaricus integer*, welcher bis 20% der Trockensubstanz an Mannit enthält (1017) etc., hinzuweisen, ferner ist auf das Vorkommen in einigen Seealgen, z. B. der *Laminaria saccharina* (1018), welche sich beim Trocknen mit Nädelchen incrustirt, aufmerksam zu machen.

Im Hundeharn, besonders, wenn Morphin gegeben war, ist Mannit gefunden worden (1018a).

Bei der Milchsäure- und Schleimsäuregährung des Rohrzuckers und der Dextrose entsteht neben anderen Stoffen Mannit, und so lässt er sich als Nebenprodukt der Milchsäurebereitung (1019a) aus schleimig gewordenem Rübensaft (1019) oder zuweilen aus Wein gewinnen. In Apfelwein ist er ebenfalls gefunden (1020).

Aus Dextrose sowohl als aus Lävulose (s. d.) entsteht mit Natriumamalgam Mannit, und genaue Untersuchung hat gezeigt, dass der Mannit in beiden Fällen identisch ist (1021). Aus Glyconsäure soll bei langem Behandeln mit Natrium-Amalgam Mannit gebildet werden (1022), dies ist jedoch nach Herzfeld nicht der Fall (1022a).

Zur Darstellung benutzt man — etwa ausser den genannten Schwämmen und *Laminaria* (welch letztere leicht in grösserer Menge zu haben ist) — die *Manna canellata*, indem man mit Alkohol auskocht, filtrirt und mit Kohle mehrmals umkrystallisirt.

Mannit bildet schöne Nadeln oder Säulen von 165—166° Schmp. und 1·485—1·489 spec. Gew. (1023) auf Wasser von 4° C. bezogen.

Mannit ist, wenn überhaupt optisch activ, nur sehr wenig linksdrehend, $(\alpha)_D = -0{\cdot}03°$ (1024), setzt man jedoch Borsäure, borsaure oder parawolframsaure

Salze zu, so wird er rechtsdrehend und mit anderen, besonders alkalischen Stoffen linksdrehend.

Mannit löst sich in ca. 6 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, wobei die Temperatur sinkt. 100 Thle. Wasser lösen 16 Thle. Mannit bei 16° C. (1026).

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt eine kleine Quantität Mannit unzersetzt. Grössere Quantitäten geben Anhydride (s. u.).

An der Luft ist Mannit unveränderlich, mit Ozon oder mit Platinmohr und Luft bildet sich nach GORUP-BESANEZ Mannitose (293) [Lävulose (294)] (s. u.) und Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, (vielleicht Glyconsäure?).

Mit Salpetersäure wird Mannit oxydirt, es entstehen Zuckersäure, Traubensäure, (1027), Weinsäure, welche zuletzt in Oxalsäure übergehen. Schleimsäure, welche zuweilen erhalten worden ist, wird auf Unreinigkeiten der Manna (oder vielleicht beigemengten Dulcit. T.) zurückzuführen sein.

Andere Oxydationsmittel, wie übermangansaures Kalium (1038a), ferner Braunstein und chromsaures Kalium mit Schwefelsäure bilden Kohlensäure, Ameisensäure, weiter scharf riechende Produkte, etwas Weinsäure und ferner die von DAFERT (294) als Lävulose erkannte sogen. Mannitose von GORUP-BESANEZ.

Endlich entsteht hierbei nach E. FISCHER (1030a) eine andere Substanz, welche ein fast farbloses Phenylhydrazinderivat, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, von 188° Schmp. liefert, und welches einstweilen Iso-Mannitose' genannt werden möge.

Eine als Dioxyisocitronensäure (1028) beschriebene Säure, welche nicht normale Struktur besitzt, und von welcher schliessend man auch dem Mannit eine ähnliche Struktur beilegen könnte, entsteht nach neueren Untersuchungen nicht (1029).

Mit Ammoniak liefert Mannit beim Erhitzen braune stickstoffhaltige Derivate (1030).

Beim Destilliren mit Kalk giebt Mannit Metaceton oder ähnliches (1047).

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure bilden sogen. Nitromannit (s. u.).

Jodphosphor bildet beim Destilliren mit Mannit ein Gemenge jodhaltiger Oele, in welchem Methylenjodür enthalten ist (1031), da Oxymethylen daraus entsteht.

Jodwasserstoff bildet β-Hexyljodür (1032), man destillirt 1 Thl. Mannit mit 12½ Thln. Jodwasserstoff von 1·26 spec. Gew. unter zeitweiligem Zusatz von etwas Phosphor im Kohlensäurestrom und erhält aus 96 Grm. Mannit 83 Grm. des Jodürs, s. ferner DOMAC (1191). Da β-Hexyljodür normale Struktur besitzt (es ist Methyl-Normalbutyl-Carbinyljodür, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$), so muss Mannit ebenfalls normale Struktur besitzen.

Phosphorsäure sowie Schwefelsäure liefern gepaarte Säuren, ebenso Chlorsulfonsäure und Borsäure (s. u.).

Salzsäure bildet Chlorhydrine (s. u.).

Phosphorchlorid bildet öliges Mannitotetrachlorhexin, $C_6H_8Cl_4$ (1033) (s. u.).

Organische Säuren bilden nach BERTHELOT u. A. mit dem Mannit, als 6atomigem Alkohol verschiedene Esterarten (s. u.), welche sich übrigens z. Thl. von einem Mannitanhydrid ableiten.

Ameisensäure sowie Oxalsäure, welche beim Erhitzen unter Bildung von Ameisensäure zerfällt, liefern Ameisensäureester des Mannitan, welche dann weiter zerfallen unter Bildung eines dicken, im Vacuum bei 157° siedenden Oeles $C_6H_{10}O_3$ (1034) (HENNINGER). FAUCONNIER hat ausserdem einen bei 107—109° unter gewöhnlichem Druck siedenden Körper erhalten (1035).

Mit 2 Mol. Salmiak destillirt liefert Mannit eine

bei 170° siedende Base $C_6H_8N_2$, das Mannitin (1036), welche löslich in Aether und Alkohol ist und in grösseren Dosen tödtlich wirkt. 2 Kilo Mannit geben 15 Grm. dieser Base.

Mannit löst sich leicht in Anilin (1037).

Aus Mannit und salzsaurem resp. freiem Anilin entstehen bei 200—240° α-Napthylamin und andere Basen, sowie Harz (1038).

Mannit zeigt keine Glycosereaction, so ist er gegen Alkalilauge und gegen FEHLING'sche Lösung bei kurzem Kochen unempfindlich, bei längerer Berührung, besonders in der Wärme mit FEHLING'scher Lösung oder mit Kupferoxyd und Kalk wird Kupferoxydul abgeschieden [BODENBENDER (1038a)].

Mit Kreide und den verschiedensten organischen Geweben, sowie mit Hefe und weichem Käse in Berührung, gährt nach BERTHELOT Mannit und liefert Alkohol, Milch- und Buttersäure, sowie andere Stoffe, mit Testikel-Gewebe bildet er auch etwas einer Glycose (Lävulose?) (296, 296a). S. ferner A. BROWN (1039).

Verbindungen mit Basen.

Mannitlösungen nehmen Kalk, Baryt, Strontian auf [UBALDINI (1039a), HIRZEL (1040)], und Alkohol fällt aus den Filtraten die betreffenden Verbindungen, letztere sind amorph, leicht zersetzlich z. B. durch Kohlensäure.

Mannit-Baryt, $C_6H_{14}O_6 \cdot 2BaO$ und $C_6H_{14}O_6 \cdot 2BaO + 5H_2O$ (1039a), $(C_6H_{14}O_6)_2BaO$ (1040).

Mannit-Strontian, $(C_6H_{14}O_6)_2 \cdot SrO$ und $(C_6H_{14}O_6)_2SrO + 8H_2O$ (1039a), $(C_6H_{14}O_6)_4SrO$ (1040).

Mannit-Kalk, $C_6H_{14}O_6 \cdot CaO$ und $C_6H_{14}O_6 \cdot CaO + 2H_2O$,
$(C_6H_{14}O_6)_2 \cdot CaO$,
$C_6H_{14}O_6 \cdot 3CaO$ (1039a),
$(C_6H_{14}O_6)_4 \cdot 3CaO$ (1040).

Die Resultate beider Beobachter sind also ziemlich verschieden.

Beim Erhitzen werden die Stoffe ziegelroth und verkohlen dann (1041).

Mannit-Kali mit 25·1 § Kali und

Mannit-Natron mit 21·6% Natron werden gefällt, wenn man gemengte Lösungen von Mannit und Kali resp. Natron mit Alkohol fällt (1041).

Mannit-Kochsalz scheint nach neueren Untersuchungen nicht zu existiren.

Mannit-Bleioxyd, $C_6H_{10}O_6Pb_2$ (1047), wird aus Mannitlösungen durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt (1180).

Mannit-Bleinitrat, $C_6H_8O_6 \cdot Pb_4(NO_3)_2 + 2H_2O$, hat SMOLKA (1042) durch Mischen von Mannitlösung, Bleinitrat und Ammoniak als beim Erhitzen explodirendes Pulver erhalten.

Mannit verhindert wie Zucker, Glycerin, Weinsäure etc. die Fällung von Metallsalzen durch überschüssiges Alkali, es kann somit Mannit statt der Weinsäure zur Herstellung von sogen. FEHLING'scher Lösung dienen (1082).

Verbindungen des Mannits.

a) Hydrine.

Mannitdichlorhydrin, $C_6H_{12}O_4 \cdot Cl_2$ (1044, 1045).

Beim Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit 10 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäure bildet sich Mannitdichlorhydrin, welches über Schwefelsäure und Kalk langsam in Täfelchen krystallisirt. Schmp. gegen 174°. $(\alpha)_D = -3·5-3·9°$.

Heisses Wasser zerlegt es zu Mannitan-monochlorhydrin (s. d.).

Ein Dichlorhydrin anderer Zusammensetzung fand BERTHELOT.

Mit Salpetersäure und Schwefelsäure liefert es

Mannitdichlorhydrin-Tetranitrat, $C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$, verpuffende Nädelchen. Schmp. gegen 145°.

Mit Natriumamalgam bildet sich aus Mannitdichlorhydrin unter Verlust von HCl zuerst Mannitan-monochlorhydrin, dann β-Mannid (s. d.) (1045).

Mannitdibromhydrin, $C_6H_{12}O_4Br_2$, entsteht mit Bromwasserstoff und zersetzt sich analog dem Chlorhydrin. Schmp. gegen 178° unter Zersetzung.

Mit Salpetersäure und Schwefelsäure liefert es

Mannitdibromhydrin-Tetranitrat, $C_6H_8Br_2(NO_3)_4$, lange, bei 140° schmelzende Nadeln.

b) Estersäuren.

Mannit-Di-Schwefelsäure, $C_6H_{12}O_4(SO_4H)_2$.

Mannit-Tri-Schwefelsäure, $C_6H_{11}O_3(SO_4H)_3$.

Diese Säuren entstehen beim Eintragen von Mannit in conc. Schwefelsäure, und zwar bildet sich nach KNOP und SCHNEDERMANN (1046) die Tri-Schwefelsäure, nach FAVRE (1047) und BERTHELOT dagegen Di-Schwefelsäure. Die Säuren sind in Wasser löslich, liefern eine Reihe amorpher oder krystallinischer Salze und zersetzen sich mit Wasser beim Erwärmen in ihre Bestandtheile.

Mannit-Tetra-Schwefelsäure, $C_6H_{10}O_2(SO_4H)_4$.

Mannit-Hexa-Schwefelsäure, $C_6H_8(SO_4H)_6$ (1048).

Beim Eintragen von Mannit in Chlorsulfonsäure, und sehr vorsichtigem Zersetzen dieser Mischung mit Eis erhält man die Hexa-Schwefelsäure, welche sehr lösliche Salze liefert, von welchen das Baryumsalz, $C_6H_8(SO_4)_6Ba_3 + 5H_2O$, die Eigenthümlichkeit zeigt, durch Alkohol ölig gefällt zu werden, dann aber in eine in Wasser ganz unlösliche, grob krystallinische Modifikation überzugehen. Diese Säure ist rechtsdrehend, $(\alpha)_D = 24—25°$.

Ist man beim Verdünnen der ursprünglichen Mischung und beim Neutralisiren weniger vorsichtig, so entsteht die Tetra-Schwefelsäure, welche ebenfalls amorphe Salze liefert und weniger rechtsdrehend ist, $(\alpha)_D = 9°$.

Mannit-Borsäure (1049).

Beim Erhitzen von Mannit mit Borsäurehydrat während 7—8 Stunden auf 150° entweicht Wasser, und es entstehen verschiedene amorphe Verbindungen.

Mannit-Weinsäure, $C_{20}H_{26}O_{25}$. Amorphe, aus Mannit und Weinsäure beim Erhitzen entstehende 6werthige Säure, welche mit Kalk und Magnesia schwer lösliche Salze liefert [BERTHELOT (1057, 1192)].

c) Ester.

Mannit-Hexanitrat, $C_6H_8(NO_3)_6$.

Unter dem Namen Nitromannit seit längerer Zeit bekannt und zur Füllung von Zündhütchen etc. empfohlen, s. u. A. (1050). Entsteht beim Behandeln von Mannit mit Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. und conc. Schwefelsäure, Zusatz von Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Weisse, bei 68—72° schmelzende Nadeln.

Verpufft beim Erhitzen. Explodirt heftig wie Knallquecksilber unter dem Hammer. Ueber Explosionsgeschwindigkeit s. (1051).

Nitromannit ist rechtsdrehend, $(\alpha)_D=40-42°$ (1052). Es existiren auch weniger nitrite Mannite (1053). Mit Schwefelammonium wird Mannit regenerirt (1054).

Ester mit organischen Säuren.

Ameisensäureester, $C_6H_{12}O_4(CHO_2)_2$ (?), scheint beim Erhitzen von Mannit mit Oxalsäure zu entstehen (1054a) (s. a. oben).

Essigsäure-Ester.

Mannit und Essigsäure-Anhydrid (1055) liefern neben Mono- und Tetracetat des Mannitans etwas krystallisirtes, bei 100° schmelzendes

Mannit-Hexacetat, $C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$.

Schneller und leichter bildet sich das letztere, wenn man etwas Chlorzink zusetzt (1056). Schmp. 120°.

Mannit bildet mit Phenylcyanat (1188) Mannitpentaphenylcarbamat, $C_6H_9O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_5$. Schmp. 250—260°.

Eine grosse Zahl von Estern des Mannits (oder auch des Mannitans, s. u.) mit den verschiedensten organischen Säuren, wie Buttersäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Benzoesäure, Chinovasäure, Weinsäure ist von Berthelot (1057) hergestellt worden. Es sind meist amorphe, syrupartige Substanzen, welche in 1 Mol. Mannit 1, 2, 3 Hydroxyle durch den Säurecomplex ersetzt haben, und welche mit Wasser oder Alkalien zu den betreffenden Säuren und Mannitan (s. u.) sich zersetzen, letzteres bildet zuweilen Mannit zurück. Man vergl. das Nähere a. a. O.

d) Anhydride des Mannits.

Wenn man Mannit für sich, besonders im Vacuum, oder auch mit Wasser auf hohe Temperatur erhitzt, spaltet sich Wasser ab unter Bildung von Anhydriden, und ebenfalls entstehen letztere (besonders Mannitan), wenn man Mannit mit Säuren erhitzt. So bilden sich neben den schon beschriebenen Estern des Mannites stets

solche von Mannit-Anhydriden (s. Mannitan), und beim Zersetzen der Mannit-Ester erhält man stets das erste Mannit-Anhydrid (Mannitan).

Früher sind diese Stoffe besonders von BERTHELOT amorph als Syrup oder Gummi erhalten, in neuester Zeit jedoch besonders von BOUCHARDAT (1057 a) und FAUCONNIER (1058) in krystallisirter Form, so dass mehr Licht in dies Gebiet gebracht ist.

Hier müssen wir uns mit kurzer Anführung der krystallisirten Anhydride und Andeutungen über die amorphen Stoffe begnügen.

Man kann aufführen:

α) Mannit-Aether, $(C_6H_{13}O_5)_2O$, wird durch Erhitzen von Mannit mit Wasser auf 180° erhalten. Harzige, gelbe, bittersüss schmeckende Masse, $(\alpha)_D = -5{\cdot}6°$.

β) Erstes Anhydrid. Mono-Anhydro-Mannit. Mannitan, $C_6H_{12}O_5$.

Von BERTHELOT vor langer Zeit erhalten, von G. BOUCHARDAT (1057 a) und von VIGNON (1059) wieder untersucht.

Ueber die Bildung s. o. Am einfachsten erhält man es bei 1½stündigem Erhitzen von Mannit mit ½ seines Gewichts an Wasser auf 295°.

Amorphes, indifferentes, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliches Gummi, welches nach Monaten in trockener Luft krystallisirt. Es ist linksdrehend. Die Krystalle zeigen $(\alpha)_D = -24-25°$.

Mit Ameisensäure bildet es dieselben Produkte wie der Mannit (1060).

Wie der Mannit bildet auch das Mannitan Esterarten, und ein Theil der letzteren entsteht direkt unter Verlust von Wasser beim Behandeln des Mannites mit den betreffenden Säuren. So bildet sich eine grosse Reihe von BERTHELOT, BOUCHARDAT, GRANGE, v. BEMMELEN u. A. beschriebener Mannitanide mit Essigsäure, Butter-

säure, Stearinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, sie besitzen die allgemeine Formel



$C_6H_{12-n}O_{5-n}$ (Säurerest)$_n$, z. B.

Mannitan-Diacetat, $C_6H_{10}O_3(C_2H_3O_2)_2$ (1057 a).

Mannitan-Tetracetat, $C_6H_8O(C_2H_3O_2)_4$, krystallisirt in Nädelchen. $(\alpha)_D = + 23°$.

Mannitan-Monochlorhydrin, $C_6H_{11}O_4Cl$.

Mannitan-Tetranitrat, $C_6H_8O(NO_3)_4$ (1059). Amorph, $(\alpha)_D = + 53·3°$ etc.

γ) Zweites Anhydrid. Di-Anhydro-Mannit.

Mannid, $C_6H_{10}O_4$.

Isomannid.

Von BERTHELOT (1061) früher amorph erhalten. Von FAUCONNIER (1058) krystallisirt hergestellt und als Isomannid beschrieben, ebenfalls von ALEKINE (1058) hergestellt.

Man erhitzt nach F. 200 Grm. Mannit am Rückflusskühler 24 Stunden lang mit 2000 Grm. starker Salzsäure und destillirt nach 24 Stunden im Vacuum aus dem Wasserbade ab. Der rückständige, braune Syrup scheidet allmählich Krystalle von Mannitan ab, von welchen man die Mutterlauge mit Alkohol trennt. Letztere giebt abgedampft und im Vacuum destillirt ein bei 3 Millim. Druck bei 176° siedendes, krystallisirendes Produkt, welches beim Umkrystallisiren grosse Krystalle liefert.

Es ist sehr leicht in Wasser, leicht in Methyl- und Aethylalkohol, nicht in Aether löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = 91·4°$, in äthylalkoholischer und methylalkoholischer Lösung dreht es stärker. Schmp. 187°.

Mit Wasser in Berührung bleibt es unverändert, bei langem Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure giebt es dagegen Mannitdichlorhydrin von 174° Schmp. (s. o.). Weder Brom noch nascirender Wasserstoff wirken ein.

Mit verschiedenen Säuren sowie Phosphorchlorid bilden sich Verbindungen, in welchen 2OH durch Säure-

18*

reste ersetzt sind. F. glaubt, dass das Mannid (Isomannid), $CH_2OH\cdot CH\cdot CH\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2OH$, sei. (O verbrückt je zwei CH)

Mannid-Dichlorhydrin, $C_6H_8O_2Cl_2$.

Entsteht aus Mannid mit Phosphorchlorid. Schmelzpunkt 49°, Siedep. 143° bei 43 Millim. Druck, riecht und schmeckt scharf. Es ist sehr beständig.

Ob das von BELL (1033) aus Mannit und Dulcit mit Phosphorchlorid erhaltene Mannitotetrachlorhexin, $C_6H_6Cl_4$, ein flüssiges Oel, mit dem Mannid zusammenhängt, ist unbekannt.

Mannid-Acetat, $C_6H_9O_3\cdot C_2H_3O_2$.

Mannid-Diacetat, $C_6H_8O_2(C_2H_3O_2)_2$.

Ersteres, ein im Vacuum bei 185—187° siedendes Oel, entsteht aus Isomannid mit Acetylchlorür, letzteres aus Isomannid mit Acetanhydrid, es ist ein bei 197—198° siedendes dickes Oel.

Mannid-Diformin, $C_6H_6O_2(CHO_2)_2$.

Entsteht beim Erhitzen von Isomannid mit Ameisensäure. Täfelchen, bei 115° schmelzend, im Vacuum bei 166° siedend.

Mannid-Methylin [FAUCONNIER (1058)], $C_6H_9O_4\cdot CH_3$.

Mannid-Aethylin, $C_6H_9O_4\cdot C_2H_5$.

Diese Aether des Mannids entstehen beim Erwärmen des letzteren mit Methyl- oder Aethyljodür auf 125—150°. Das Methylin siedet im Vacuum bei 174° und bildet bei 44—45° schmelzende Krystalle, das Aethylin ist flüssig.

Einen Aether des Mannides, $(C_6H_9O_3)_2O$ oder $C_{12}H_{18}O_7$, glaubt GEUTHER in käuflicher Gährungs-Buttersäure aufgefunden zu haben, aus welcher er sich in Flocken ausgeschieden hatte (1062).

Ein anderes Mannid, β-Mannid, ist von SSIWOBOLOFF (1045) aus Mannitdichlorhydrin mit Natriumamalgam erhalten (s. o.). Prismatische, bei 119° schmel-

zende Krystalle. Leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Sublimirt im Vacuum unzersetzt bei 200—210°. $(\alpha)_D = 94°$.

Ein aus den Nadeln von *Abies pectinata* durch ROCHLEDER hergestellter in Nadeln krystallisirter Körper, $C_6H_8O_3$, der Abietit, welcher dem Mannit sehr ähnlich ist, bietet die Zusammensetzung eines noch mehr als Mannitan und Mannid anhydrisirten Mannites (1046b).

2. Dulcit, $C_6H_{14}O_6$.

Dulcose, Dulcin, Melampyrit, Melampyrin, Evonymit.

Ein dem Mannit isomerer und ähnlicher sechswerthiger Alkohol, welcher aus der Dulcit-Manna von Madagascar zuerst von LAURENT (1063), JACQUELAIN (1064), dann von BERTHELOT (1065) hergestellt und untersucht worden ist. Der von HÜNEFELD (1066) und von EICHLER (1067) aus *Melampyrum nemorosum* und anderen Vegetabilien hergestellte Melampyrit oder das Melampyrin sowie der Evonymit aus *Evonymus europaeus*, welchen KUBEL (1068) erhielt, sind nach v. GILMER (1069) identisch mit Dulcit.

Künstlich ist Dulcit aus Milchzucker und aus Galactose mit Natriumamalgam erhalten (366).

Zur Darstellung krystallisirt man Dulcit-Manna aus Alkohol um und erhält 72% reinen Dulcit (1069).

Aus den übrigen Pflanzenstoffen erhält man ihn durch Auskochen, Reinigen des Saftes mit Kalk, Bleizucker etc. und Eindampfen, worauf der Dulcit krystallisirt.

Häufig zu Krusten vereinigte Prismen von 186° Schmp., welche sich sehr leicht in kochendem und in 20—25 Thln. kaltem Wasser lösen.

Dulcit ist dem Mannit sehr ähnlich und zeigt fast genau dasselbe Verhalten zu Reagentien, besonders dasselbe Verhalten gegen Jodwasserstoff, indem er dasselbe β-Hexyljodür entstehen lässt (1069, 1070). Somit besitzt

Dulcit wie der Mannit eine Kette von 6 normal gelagerten Kohlenstoffatomen. Gegen Salpetersäure verhält er sich jedoch verschieden (s. u.).

Bei sehr vorsichtigem Erhitzen scheint Dulcit wie der Mannit theilweise zu sublimiren.

Bei stärkerem, allmählichem Erhitzen verliert er Wasser, und es entsteht ein Anhydrid, das Dulcitan, welches nicht krystallisirt, sich mit Wasser und Baryt oder langsam für sich in Dulcit zurückverwandelt (1071) und, wenn überhaupt, sehr geringe specifische Drehung besitzt.

Dulcit ist ebenso resistent gegen Kali, FEHLING'sche Lösung u. s. w. wie Mannit.

Mit übermangansaurem Kali soll Dulcit eine inactive Glycose geben (1071 a).

Salpetersäure liefert Schleimsäure (13·4%) (1063, 1072), wodurch die Zugehörigkeit des Dulcits zur Galactose bestätigt wird, ferner Traubensäure und eine Glycose. FISCHER und TAFEL (1030 a, 1073) erhielten aus der Oxydationsflüssigkeit ein den Phenylglycosazonen ähnliches Phenylosazon.

Bei gewissen Gährungen mit Kreide und weichem Käse liefert Dulcit bis 20% Alkohol. Mit Testikelgewebe in Berührung bildet er eine Glycose (1039).

Mit Baryt liefert Dulcit

Dulcit-Baryt, $C_6H_{14}O_6 \cdot BaO + 7H_2O$, welcher über Schwefelsäure zu $C_6H_{14}O_6 \cdot BaO + 3\frac{1}{2}H_2O$ wird (LAURENT).

Mit ammoniakalischem Bleiessig wird Dulcit gefällt.

Es sind verschiedene Blei- und Kupferoxydverbindungen beschrieben (1068, 1066).

Auch mit anderen Basen bildet Dulcit (Melampyrit) Verbindungen, so mit Kupferoxyd $C_6H_{14}O_6 \cdot 3CuO + \frac{1}{2}H_2O$ (1066).

a) Ester, Hydrine und Estersäuren des Dulcites.

Mit sehr conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht Dulcit-Hexanitrat, $C_6H_8(NO_3)_6$, BÉCHAMP (1074) nannte es Trinitrodulcit.

Bei 68—72° schmelzende, verpuffende Nadeln, aus

diesen entsteht freiwillig Dulcit-Tetranitrat, $C_6H_{10}O_2$ $(NO_3)_4$.

Mit Schwefelsäure bilden sich gepaarte Säuren, wie es scheint

Dulcit-Trischwefelsäure, $C_6H_9O_3(SO_4H)_3$, welche ein Baryumsalz liefert.

Nach CLAËSSON entstehen mit Chlorsulfonsäure

Dulcitan-Schwefelsäuren (s. u.).

Beim Behandeln mit Chlor- oder Bromwasserstoff sowie mit organischen Säuren entstehen Hydrine und Ester, welche ganz analog dem Verhalten des Mannites, sich bald vom Dulcit, bald vom Dulcit minus H_2O, d. h. dem Dulcitan, ableiten, und von BERTHELOT, sowie besonders von G. BOUCHARDAT (1074a) hergestellt und untersucht sind (s. u.).

Ferner existiren Additionsprodukte (1074a).

Dulcit-Chlor-Brom- und -Jodwasserstoff, $C_6H_{14}O_6 \cdot HCl+3H_2O$, $C_6H_{14}O_6 \cdot HBr+3H_2O$, $C_6H_{14}O_6 \cdot HJ + 3H_2O$, sie sind krystallisirt und leicht zersetzlich, indem sie die Säure sehr leicht abgeben.

Dulcit-Dichlorhydrin, $C_6H_{12}O_4 \cdot Cl_2$. In Wasser unlösliche Tafeln.

Dulcit-Dibromhydrin, $C_6H_{12}O_4 \cdot Br_2$, krystallisirt.

Dulcit-Chlor-Bromhydrin, $C_6H_{12}O_4 \cdot Cl \cdot Br$.

Löst man die drei letztgenannten Verbindungen in rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, so entstehen die betr. Tetra-Nitrate,

Dulcit-Dichlorhydrin-Tetranitrat, $C_6H_8Cl_2$ $(NO_3)_4$,

Dulcit-Dibromhydrin-Tetranitrat, $C_6H_8Br_2$ $(NO_3)_4$,

Dulcit-Chlor-Bromhydrin-Tetranitrat, $C_6H_8ClBr(NO_3)_4$, sowie weniger nitrirte Körper, alle diese Verbindungen sind krystallisirt.

Acetate.

Beim Erhitzen von Dulcit mit Essigsäure-Anhydrid,

mit Acetylchlorür oder Eisessig bilden sich verschiedene Acetate resp. Chlorhydrin-Acetate.

Dulcit-Diacetat, $C_6H_{12}O_4(C_2H_3O_2)_2$. Blättchen. $(\alpha)_D + 0{\cdot}8°$.

Dulcit-Pentacetat, $C_6H_9O(C_2H_3O_2)_5$. Nadeln. Schmp. 163°.

Dulcit-Hexacetat, $C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. Blättchen. Schmp. 171°.

Dulcit-Monochlorhydrin-Pentacetat, $C_6H_8Cl(C_2H_3O_2)_5$. Schmp. gegen 160° unter Zersetzung.

Benzoate entstehen aus Dulcit mit Benzoylchlorür,

Dulcit-Tetrabenzoat, $C_6H_{10}O_2(C_7H_5O_2)_4$, harzartig.

Dulcit-Hexabenzoat, $C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$, bei 147° schmelzende Krystalle.

Dulcit bildet mit Phenylcyanat (1188) Dulcitpentaphenylcarbamat, $C_6H_9O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_5$. Schmp. 250—252°.

b) Ester, Hydrine und Estersäuren des Dulcitans.

Chlorsulfonsäure liefert

Dulcitan-Pentaschwefelsäure, $C_6H_9O{\cdot}(SO_4H)_5$, welche ein entsprechendes pulverförmiges Baryumsalz giebt (1075).

Ester mit Salpetersäure sowie organischen Säuren wie Buttersäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Weinsäure sind von Berthelot (1076) hergestellt und beschrieben.

G. Bouchardat hat folgende beschrieben:

Dulcitan-Diacetat, $C_6H_{10}O_3(C_2H_3O_2)_2$. Dicke Flüssigkeit. $(\alpha)_D = + 1{\cdot}52°$.

Dulcitan-Tetracetat, $C_6H_8O(C_2H_3O_2)_4$, harzig. $(\alpha)_D = + 6{\cdot}52°$.

Dulcitan-Tetrabenzoat, $C_6H_8O(C_7H_5O_2)_4$.

Von Dulcitan-Hydrinen sind folgende beschrieben:

Dulcitan-Monochlorhydrin, $C_6H_{11}O_4 \cdot Cl$. Nadeln. Schmp. 90°.

Mit Salzsäure wird es zu Dulcit-Dichlorhydrin, mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu

Dulcitan-Monochlorhydrin-Tetranitrat, $C_6H_7 \cdot Cl(NO_3)_4$.

Dulcitan-Monobromhydrin, $C_6H_{11}O_4 \cdot Br$, bei 143° schmelzende Nadeln (vielleicht gilt dies für das Dibromhydrin). Bildet ein Nitroprodukt.

Dulcitan-Tetrabromhydrin, $C_6H_8O \cdot Br_4$, flüssig.

Dulcitamin, $C_6H_{15}O_5N$, entsteht beim Zersetzen verschiedener Hydrine des Dulcits oder Dulcitans mit Ammoniak, besonders beim Erhitzen von Dulcitan-Monochlorhydrin mit alkoholischem Ammoniak. Starke Base, amorph.

Das salzsaure Salz bildet Nadeln, das Platinsalz ist $(C_6H_{15}O_5 \cdot N \cdot HCl)_2PtCl_4$ und bildet lange Nadeln.

3. Perseït, $C_6H_{14}O_6$.

Eine früher für Mannit gehaltene Substanz aus dem Samen von *Laurus persea*, welche neuerdings von MÜNTZ und MARCANO (1077) wieder untersucht worden ist. Obige Samen enthalten 6—8 % Perseït.

Man erhält ihn mittelst Alkoholextraction. Es sind Nädelchen von 182·5—184° Schmp., welche (Unterschied vom Dulcit, welcher gleichen Schmelzpunkt zeigt) mit Salpetersäure oxydirt keine Schleimsäure geben, sondern Oxalsäure.

Bei 250° entsteht ein dem Mannitan analoges Anhydrid.

Mit Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich ein explosives Trinitrat.

4. Sorbit, $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Er ist von J. BOUSSINGAULT (1078) statt der Sorbose [Sorbin (pag. 99)] aus abgegohrenem und auch nicht abgegohrenem Vogelbeersaft erhalten worden, s. a. VIN-

CENT (1078a). Sorbit bildet syrupartige Lösungen und krystallisirt langsam in Warzen und Nädelchen. Beim Erwärmen schmilzt er und entwässert sich langsam. Wasserfrei schmilzt er bei 110°.

Er ist optisch inactiv und reducirt FEHLING'sche Lösung nicht.

Mit Salpetersäure liefert er keine Schleimsäure. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine gepaarte Säure, welche ein lösliches Barytsalz giebt.

Beim Destilliren mit Oxalsäure entsteht ein Ameisensäure-Ester (1078a).

5. Arabit, $C_5H_{12}O_5$ (?).

Arabinose liefert nach SCHEIBLER (1079) und KILIANI (1080) mit Natrium-Amalgam einen ohne Wasser krystallisirten, dem Sorbit ähnlichen Körper von 102° Schmp.; dieser ist der der Arabinose entsprechende, je nach der Formel der Arabinose 5 resp. 6werthige Alkohol, $C_5H_{12}O_5$, oder (ältere Auffassung) $C_6H_{14}O_6$.

Arabit schmeckt süss und ist optisch inactiv, sowie inactiv gegen FEHLING'sche Lösung.

Falls man bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose die Flüssigkeit nicht von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure sättigt, entsteht eine »organische Säure« (1081).

VI. Anhang.

A. Nachtrag während der Correktur.

Acrose, $C_6H_{12}O_6$ (?) (s. pag. 25).

Ob die von E. FISCHER aus Acroleïnbromid hergestellten, Acrosen genannte Stoffe, wahre Glycosen sind oder nicht, ist zwar noch nicht ganz bestimmt entschieden, doch in Folge ganz neuer Publikationen (1155) sehr wahrscheinlich. Die Aehnlichkeit mit den Glycosen ist jedenfalls recht gross; besonders ist anzuführen, dass

die bis jetzt freilich noch flüssig und optisch inactiv erhaltene α-Acrose ein

α-Phenylacrosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, von 204 bis 205° Schmp. liefert, welches den Phenylglycosazonen zum Verwechseln ähnlich, nur etwas mehr prismatisch krystallisirt und optisch inactiv ist. Mit Zinkstaub und Essigsäure liefert es

α-Acrosamin, $C_6H_{13}NO_5$, welches mit Oxalsäure abgeschieden wurde. Aus demselben wird mit salpetriger Säure syrupförmige Acrose abgeschieden.

β-Phenylacrosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$,

Das durch Phenylhydrazin aus dem Reactionsprodukt des Acroleinbibromids mit Baryt erhaltene rohe Osazon enthält neben der obigen α-Verbindung noch ein zweites, bei 148° schmelzendes β-Phenylacrosazon, welches durch Extraction mit Aether gewonnen wird.

Da die Acrosen wahrscheinlich den wahren Glycosen zuzurechnen sind, so sind die obigen Derivate auf pag. 103 einzureihen.

Isoglycosamin, $C_6H_{13}NO_5$ (s. pag. 58).

Alkalisch reagirende Base, welche dem Glycosamin aus Chitin isomer ist (s. Handwörterb. IV, pag. 456) und aus Phenylglycosazon durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht.

Man trägt in eine Suspension von 1 Thl. Phenylglycosazon aus Invertzucker in 6 Thln. absolutem Alkohol und 2 Thln. Wasser unterhalb 50° Zinkstaub und Essigsäure ein. Man fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff, dampft sehr vorsichtig im Vacuum ein und erhält das essigsaure Isoglycosamin.

Die freie Base ist bis jetzt nur als Syrup erhalten, von den Salzen sind das Acetat und das Oxalat gut krystallisirt.

Acetat, $C_6H_{13}NO_5 \cdot C_2H_4O_2$, schöne, farblose Nadeln.

Oxalat, $C_6H_{13}NO_5 \cdot C_2H_2O_4$, durch absoluten Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung gefällt.

Das Pikrat ist krystallisirt. Das schwefelsaure und salzsaure Salz, wie das Chloroplatinat sind sehr leicht löslich.

Die Lösung der Isoglycosaminsalze dreht stark links und reducirt FEHLING'sche Lösung. Mit Phenylhydrazin wird Phenylglycosazon gefällt.

Mit salpetriger Säure wandelt sich das Isoglycosamin in Lävulose um; man verwendet das Oxalat und die berechnete Menge Natriumnitrit.

Da nach FISCHER das betr. Isoglycosamin aus von der Dextrose stammendem Phenylglycosazon hergestellt war, so ist auf diese Weise Dextrose in Lävulose umgewandelt.

FISCHER glaubt, dass das Isoglycosamin sich von der Lävulose, das Glycosamin sich von der Dextrose ableiten.

B. Tabelle der Quantitäten verschiedener Zuckerarten, welche nach SOXHLET 1 Cbcm. alkalischer Metallsalzlösungen entsprechen, wenn sie in 1proc. Lösung und die betr. Metallsalzlösungen unverdünnt angewandt werden.

1 Cbcm. FEHLING'sche Lösung entspricht:

4·753	Milligrm.	Dextrose
5·144	„	Lävulose
4·941	„	Invertzucker
5·110	„	Galactose
6·757	„	Milchzucker
7·780	„	Maltose.

1 Cbcm. KNAPP'sche Lösung entspricht:

2·010	Milligrm.	Dextrose
1·970	„	Lävulose
1·990	„	Invertzucker
2·420	„	Galactose
3·100	„	Milchzucker
2·230	„	Veränderter Milchzucker
3·150	„	Maltose.

1 Cbcm. SACHSSE'sche Lösung entspricht:

3·305	Milligrm.	Dextrose
2·225	„	Lävulose
2·660	„	Invertzucker
4·420	„	Galactose
4·660	„	Milchzucker
3·880	„	Veränderter Milchzucker
5·060	„	Maltose.

C. Tabelle der bis jetzt bestimmten Schmelzpunkte der Phenylhydrazinverbindungen der Zuckerarten und ähnlicher Stoffe (näheres siehe bei den betr. Stoffen).

a) Phenylglycosazone, $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

	Schmelzpunkte	Einzelne Angaben über Löslichkeiten
Dextrose	204—205°	
Lävulose (Mannitose)	204—205°	
Galactose	193—194° (182°)	
Sorbin	162—164°	In heissem Alkohol leichter löslich als die Isomeren.
Holzzucker	160°	
α-Acrose	204—205°	
β-Acrose	148°	In Aether leichter löslich als α-Acrose.

b) Osazone anderer Zusammensetzung.

		Schmelzpunkte
Formose	$C_{18}H_{22}N_4O_3$	122—123°
Isodulcit	$C_{18}H_{22}N_4O_3$	180°
	($C_{30}H_{32}N_4O_7$	171°)
Arabinose	$C_{17}H_{20}N_4O_3$	157—158°
Erythrose	$C_{16}H_{18}N_4O_2$	166—167°
Glycerose	$C_{15}H_{16}N_4O$	131°
Milchzucker	$C_{24}H_{32}N_4O_9$	200°
(Anhydrid	$C_{24}H_{30}N_4O_8$	223—224°)
Maltose	$C_{24}H_{30}N_4O_8$	190—191° (206°)
(Glycuronsäure	s. w. u.	114—115°)

c) Farblose Hydrazinverbindungen.

		Schmelzpunkte
Dextrose	$C_{12}H_{18}N_2O_5$	144—145°
Galactose	$C_{12}H_{18}N_2O_5$	158°
Isomannitose	$C_{12}H_{18}N_2O_5$	188° (1030a, 1103)
Isodulcit	$C_{12}H_{18}N_2O_4$	159°
Milchzucker	$C_{18}H_{22}N_2O_{10}$	

Zweiter Theil:

Saccharine

und

Kohlenhydratsäuren.

Substanzen mit sechs Atomen Kohlenstoff, welche den Kohlenhydraten nahe stehen und meist mit Hilfe jener erhalten werden, welche aber nicht wie jene indifferent sind, sondern entweder direkt Säuren sind oder nach Aufnahme von Wasser zu den Säuren gehören.

A. Saccharine.

Lactone von 5werthigen, einbasischen Säuren.

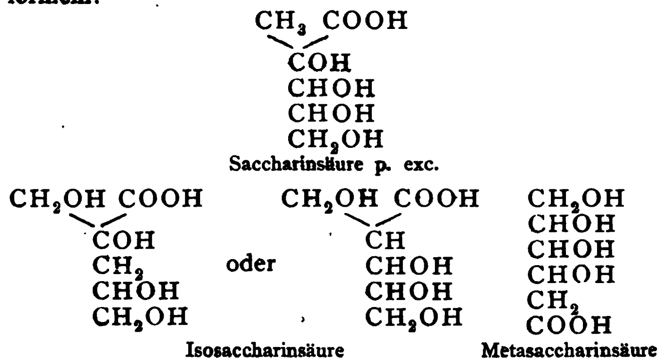
Mit dem Namen Saccharine und Saccharinsäuren bezeichnet man Körper von der Zusammensetzung der Kohlenhydrate, welche aus den Glycosen durch Einwirkung von Basen entstehen. Es bilden sich unter diesen Bedingungen Salze der Saccharinsäuren, $C_6H_{12}O_6$, und beim Entfernen des Metalles und Eindampfen krystallisiren die Saccharine, $C_6H_{10}O_5$. Die Saccharine sind die Anhydride oder genauer die Lactone der Saccharinsäuren. [Es ist selbstverständlich, dass diese eigentlichen Saccharine mit dem als Versüssungsstoff benutzten sogen. Saccharin oder Pseudo-Saccharin (1) von REMSEN, FAHLBERG, LIST gar keinen Zusammenhang haben; letzteres ist Anhydro-Ortho-Sulfaminbenzoesäure, Benzoesäure-Sulfonsäure-Amid (-Imid) oder Benzoesäuresulfinid, $oC_6H_4<{CO \atop SO_2}>NH$.]

Die Constitution der Saccharinsäuren ist besonders durch KILIANI's Forschungen ziemlich genau bekannt ge-

worden, indem es gelungen ist, diese Stoffe in Substanzen aus der Fettsäurereihe überzuführen, deren Constitution bekannt ist.

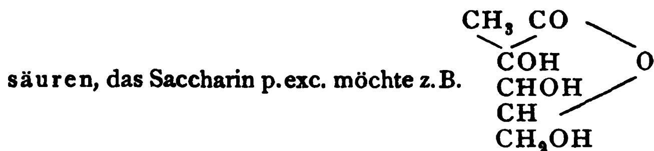
Die Saccharinsäuren sind zugleich 4werthige Alkohole und einbasische Säuren, haben also die Formeln $C_5H_7(OH)_4COOH$. Die 6 Kohlenstoffatome sind im Metasaccharin normal gelagert, im Saccharin p. exc. und im Isosaccharin dagegen ist ein Kohlenstoffatom in α-Stellung der normalen Kette C_5 eingefügt.

Grosse Wahrscheinlichkeit haben folgende Structurformeln:



oder ähnliche, es ist hierbei zu bedenken, dass sowohl die Stellung des Carboxyles als auch diejenige der H_2-Gruppe nicht genau bestimmt ist.

Die Saccharine sind die Lactone der Saccharinsäuren, das Saccharin p. exc. möchte z. B.



sein, da man γ-Structur des Lactons vermuthen muss.

1. Saccharin p. exc. $C_6H_{10}O_5$ und **Saccharinsäure** p. exc. $C_6H_{12}O_6$.

Das Saccharin wurde von PELIGOT (2) aus den Produkten der Einwirkung von Kalk auf Dextrose und

Lävulose hergestellt und untersucht und von SCHEIBLER (3), LIEBERMANN und KILIANI (4) weiter bearbeitet. SCHEIBLER stellte die Formel des Saccharins fest und wies nach, dass zuerst saccharinsaures Calcium entsteht, woraus beim Abscheiden des Kalkes Saccharin sich bildet, worauf LIEBERMANN und SCHEIBLER sowie KILIANI die nähere Structur nachwiesen; v. LIPPMANN (5) fand Saccharin in den Produkten der Osmose von Rübenmelasse, welche bekanntlich von Zuckersaft stammt, welcher mit Kalk vorher behandelt wird.

Nach PELIGOT und SCHEIBLER kocht man Lösungen von Dextrose, Lävulose oder Invertzucker mit Kalk, bis die Masse braun und ganz trübe geworden ist, filtrirt, entfernt den noch vorhandenen Kalk mit Kohlensäure und Oxalsäure und dampft ein, worauf nach Tagen oder Wochen das Saccharin krystallisirt.

KILIANI löst je 1 Kilo invertirten Rohzucker in 9 Litern Wasser, setzt 100 Grm Kalkhydrat und nach 14 Tagen noch 400 Grm. Kalkhydrat zu, und lässt unter häufigem Umschütteln gegen 2 Monat stehen, worauf die Verarbeitung wie oben geschieht, man soll ca. 100 Grm. Saccharin erhalten.

Das bei der Einwirkung sich bildende Calciumsalz der Saccharinsäure ist wegen seiner gummiartigen Beschaffenheit aus der Rohflüssigkeit nicht zu gewinnen.

Das Saccharin bildet grosse, rhombische Prismen (6) von 160—161° Schmp. Es ist in der Hitze etwas flüchtig (7). 1 Thl. Saccharin löst sich in $7\frac{5}{8}$ Thln. Wasser und viel reichlicher in heissem Wasser. Die Lösungen sind stark rechtsdrehend, $(\alpha)_D = 93{\cdot}5 - 93{\cdot}8°$. Aus den wässrigen Lösungen lässt es sich durch Aether ausschütteln (8). Es schmeckt nicht süss (v. LIPPMANN) und ist der Gährung unfähig. Beim Behandeln mit Natriumamalgam nimmt Saccharin Wasserstoff auf (9). FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt.

Gegen Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, ist

Saccharin beständiger als die Glycosearten, so dass man beigemengte Glycosen nach PELIGOT und v. LIPPMANN mit Salpetersäure zerstören kann.

Mit Silberoxyd (8) sowie mit übermangansaurem Kalium (2) entsteht ausser Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure etc. auch Essigsäure, wodurch nach KILIANI die Gegenwart einer Methylgruppe im Saccharin bewiesen ist.

Mit Salpetersäure entsteht Saccharon (s. u.).

Saccharin liefert nach LIEBERMANN und SCHEIBLER (10), sowie KILIANI (11) mit Jodwasserstoff am Rückflusskühler α-Methyl-Valerolacton (von SCHEIBLER früher Saccharon genannt), und dieses mit Jodwasserstoff bei 200° α-Methyl-Valeriansäure (Methylpropylessigsäure).

Saccharin liefert nach HERRMANN und TOLLENS (12) mit Salzsäure keine Lävulinsäure, mit Kali geschmolzen giebt es Milchsäure, mit Jod und Natron wenig Jodoform.

Mit Phenylcyanat liefert es bei 165°

Saccharin-Tetra-Phenylcarbamat, $C_6H_6O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_4$ oder $C_6H_7O_2(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_3 + C_6H_5 \cdot NCO$ (13). Bei 230—240° schmelzende Krystalle, welche sich beim Erhitzen mit Baryt zerlegen.

Ein Saccharin-Acetat erhielt SCHEIBLER (14) als dickflüssiges Oel.

Saccharin giebt mit Basen als solchen keine Verbindungen, wohl aber Salze der Saccharinsäure (s. u.), mit ammoniakalischem Bleiessig wird es gefällt (2).

Saccharin liefert mit Alkalien und alkalischen Erden, ja theilweise mit Wasser allein, beim Stehen oder Sieden Saccharinsäure, indem die Lactonbindung gelöst wird.

Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$, ist in freiem Zustande nicht zu gewinnen, weil sie nur in Salzen oder in Lösungen existirt, beim Abdampfen verliert sie Wasser, und es krystallisirt Saccharin.

Saccharinsaures Kalium, $C_6H_{11}O_6K$. Grosse, monokline Tafeln.

Saccharinsaures Natrium, amorph, linksdrehend, $(\alpha)_D = -17{\cdot}2^\circ$ (3).

Saccharinsaures Calcium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$. Gummiartig, spröde, $(\alpha)_D = -5{\cdot}7^\circ$.

Saccharinsaures Zink, $(C_6H_{11}O_6)_2Zn$. Amorph.

Saccharinsaures Kupfer, $(C_6H_{11}O_6)_2Cu + 4H_2O$. Krystalle, bei 120° werden sie wasserfrei.

Mit Salpetersäure längere Zeit gelinde erwärmt, giebt Saccharin grosse Krystalle von

Saccharon, $C_6H_8O_6 + H_2O$ (4). Linksdrehend, $(\alpha)_D = -6{\cdot}1^\circ$, einbasische Lactonsäure. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 145—156° unter Zersetzung.

Saccharon-Natrium, $C_6H_7O_6Na$.

Farblose Krystalle, es krystallisirt auch mit Wasser als $C_6H_7O_6Na + H_2O$.

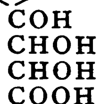
Saccharon-Ammonium, $C_6H_7O_6 \cdot NH_4$. Krystalle.

Saccharon-Kupfer, amorph.

Saccharonlösungen werden nicht durch Silbernitrat, wohl aber durch Bleiessig gefällt.

Mit Alkalien und Erden oder auch Carbonaten geht Saccharon in Saccharonsäure, $C_6H_{10}O_7$, über.

Diese giebt mit Silberoxyd noch Essigsäure und ist



CH_3 COOH, also eine zweibasische, fünfwerthige Säure.
COH
CHOH
CHOH
COOH

Saccharonsaures Natrium, $C_6H_8O_7Na_2$. Schwierig krystallisirbar.

Saccharonsaures Ammonium, $C_6H_8O_7(NH_4)_2$, krystallisirbar.

Saccharonsaures Calcium, $O_6H_8O_7Ca$, amorph, leicht löslich.

Saccharonsaures Silber, $C_6H_8O_7Ag_2$, Niederschlag aus anderen Salzen mit Silbernitrat.

Saccharonsaures Kupfer und Blei sind amorph, ersteres löslich, letzteres als Niederschlag mit Bleisalzen zu gewinnen.

Saccharon (16) liefert mit Jodwasserstoff die Säuren $C_6H_8O_4$ und $C_6H_{10}O_4$, letztere ist (α)-Methyl-Glutarsäure.

2. Isosaccharin, $C_6H_{10}O_5$.

Maltosaccharin. *Acide maltique* (s. u.).

Von Cuisinier (15) aus Malzsyrup und Milchzucker und von Kiliani (16) aus Milchzucker durch Einwirkung von Kalk hergestellt.

Galactose giebt kein Isosaccharin (15).

Nach Kiliani's, von Wehmer und Tollens (18) bestätigtem Verfahren löst man 1 Kilo Milchzucker in 9 Litern Wasser, setzt 450 Grm. Kalkhydrat zu und lässt das Gemisch 6 Wochen unter Umschütteln stehen; die abgehobene braunrothe Flüssigkeit giebt nach dem Sättigen mit Kohlensäure oder Oxalsäure, Filtriren und Eindampfen auf ca. 2 Liter, pulverförmiges, isosaccharinsaures Calcium (150—180 Grm.), welches abfiltrirt, gewaschen und mit Oxalsäure vom Kalk befreit, nach dem Eindunsten eine schöne, strahlige Krystallisation von Isosaccharin liefert, welches sich leicht reinigen lässt.

Isosaccharin löst sich leicht in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, Glycerin, ja etwas in Aether.

Es dreht rechts, $(\alpha)_D = 61{\cdot}6—61{\cdot}9°$ (17) 63° (15).

Wie das Saccharin, ist es gegen Fehling'sche Lösung, sowie gegen Hefe unempfindlich.

Bei 92° (18), 95° (15) schmilzt es, bei stärkerem Erhitzen ist es etwas flüchtig.

Salzsäure ist ohne Einwirkung und giebt keine Lävulinsäure (17, 18).

Silberoxyd liefert nach Kiliani keine Spur Essigsäure.

Salpetersäure (16) giebt Dioxypropenyltricarbonsäure, $C_6H_8O_8$, oder vielmehr deren Lactonsäure, $C_6H_6O_7$, welche ein amorphes, schwer lösliches Calciumsalz, $(C_6H_7O_8)_2Ca$, ferner Salze von ähnlichen Eigenschaften mit Baryum, Strontium, Blei liefert, und welche mit Jodwasserstoff unter Kohlensäureentwicklung in Glutarsäure, $C_5H_8O_4$, übergeführt wird.

Beim Behandeln mit Jodwasserstoff giebt Isosaccharin (wie das Saccharin) flüssiges, bei 205° siedendes α-Methyl-Valerolacton, $C_6H_{10}O_2$, und α-Methyl-Valeriansäure (Methyl-Propylessigsäure), $C_6H_{12}O_2$, ferner entsteht ein bei 137° schmelzendes Lacton, $C_6H_{10}O_2$, welches mit Basen Salze einer Säure, $C_6H_{12}O_3$, liefert, und ein anderer krystallisirter Körper.

Mit Phenylcyanat entsteht nach TESSMER (13) Isosaccharin-Tetra-Phenylcarbamat, $C_6H_6O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_4$, bei 181° schmelzendes Pulver, welches dem bezw. Saccharinderivat entspricht.

Isosaccharin giebt mit Kalk behandelt pulverförmiges Isosaccharinsaures Calcium $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$ (18), (nach CUISINIER $C_{12}H_{20}O_{10}CaO + H_2O$), welches sich in 100—123 Thln. Wasser löst (s. o.). Dieses Salz ist von DUBRUNFAUT (19) schon erhalten und als Salz einer *acide maltique* beschrieben worden.

Isosaccharinsaures Natrium dreht links.

3. Metasaccharin, $C_6H_{10}O_5$.

Wird aus der bei der Isosaccharindarstellung mittelst Milchzucker und Kalk vom isosaccharinsauren Calcium abfiltrirten Lösung nach KILIANI (20) gewonnen, wenn diese monatelang stehen bleibt. (In Versuchen von WEHMER und TOLLENS hat sich nichts abgeschieden). Es scheidet sich dann in welligen Massen metasaccharinsaures Calcium ab, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren läst und mit Oxalsäure zersetzt ein Filtrat giebt, aus welchem Metasaccharin krystallisirt.

In Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Krystalle von 141—142° Schmp.

Metasaccharin ist linksdrehend, $(\alpha)_D = -48{\cdot}4$ in ca. 7proc. Lösung.

Metasaccharin reagirt neutral, bildet aber mit Basen gleichfalls neutrale Salze der Metasaccharinsäure.

Mit Salpetersäure bildet Metasaccharin nach KILIANI die zweibasische normale Trioxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_7$, welche schön krystallisirte Salze liefert.

Mit Jodwasserstoff entsteht normales Caprolacton, $C_6H_{10}O_2$, und normale Capronsäure.

Mit Phenylcyanat entsteht

Metasaccharin-Tetraphenylcarbamat, $C_6H_6O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_4$, amorphes, bei 210° schmelzendes Pulver (13).

Metasaccharinsaures Calcium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca + 2H_2O$.

Metasaccharinsaures Kupfer, $(C_6H_{11}O_6)_2Cu + 2H_2O$, Warzen, welche sich aus der grünen Lösung von kohlensaurem Kupfer in Metasaccharinauflösung abscheiden.

Metasaccharinsaures Blei, krystallisirender Syrup.

B. Säuren nebst deren Lactonen.

Von den Glycosen leiten sich verschiedene Säuren ab, welche sämmtlich reicher an Sauerstoff als jene sind und welche durch Oxydation aus den Glycosen entstehen.

Bei gelinder Oxydation (meist mit Brom und Silberoxyd) entstehen die einbasische Glyconsäure und ihre Isomeren, bei stärkerer Oxydation (mit Salpetersäure) entstehen die zweibasische Zuckersäure und ihre Isomeren, z. B.


$C_6H_{12}O_6$
Dextrose


$C_6H_{12}O_7$
Glyconsäure

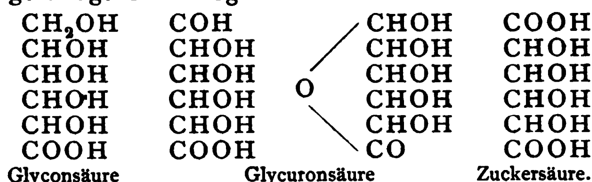

$C_6H_{10}O_8$
Zuckersäure

und analog existirt die Reihe Galactose, Galactonsäure, Schleimsäure.

Nimmt man in der Dextrose eine Aldehydgruppe COH an, so ist diese in der Glyconsäure zu COOH oxydirt, und wenn noch eine andere CH_2OH-Gruppe der Dextrose, resp. Glyconsäure zu COOH oxydirt wird, so entsteht die zweibasische Zuckersäure.

Ausser den Glyconsäuren und Zuckersäuren existirt die Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, welche in der Mitte zwischen obigen beiden Säuren steht und durch Oxydation in Zuckersäure übergeht. Sie ist künstlich noch nicht mit Sicherheit aus Dextrose erhalten, entsteht jedoch wahrscheinlich im Organismus in Folge von Oxydationsvorgängen.

Sie ist als Glyconsäure zu betrachten, deren CH_2OH-Gruppe in COH übergegangen ist, d. h. als Halbaldehyd der Zuckersäure, wenn man ihr nicht eine Formel beilegen will, welche der von Tollens für die Glycosen vorgeschlagenen analog ist.



Glyconsäure Glycuronsäure Zuckersäure.

Wie von den Glycosen sind auch von den Glycon- und Zuckersäuren mehrere Isomere bekannt, denen man sämmtlich die obige Struktur beilegen muss, da sie normale Kohlenstofflagerung besitzen, da sie Wasserstoff und Sauerstoff nicht gut anders als in obigen Formeln enthalten können, und ferner, da sie nicht mehr isomere, sondern identische Produkte liefern, sobald man durch Entziehung von Wasser oder Kohlensäure oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid u. s. w. Derivate aus ihnen herstellt.

Worauf diese Isomerien beruhen, ist unbekannt. Die Ursache scheint nicht analog der z. B. bei Trauben- und Weinsäure in Frage kommenden zu sein, denn nach jetziger

Annahme sind die bekannten Zuckersäuren nicht höher als $C_6H_{10}O_8$ konstituirt, also ist Polymerie anscheinend ausgeschlossen.

Wahrscheinlich beruht die Isomerie auf verschiedener Anordnung der Einzelatome an den Kohlenstoffatomen, wie sie VAN T'HOFF und LEBEL, sowie neuerdings WISLICENUS (21) zur Erklärung verschiedener Isomerien annehmen (s. pag. 13).

Durch verschiedenseitige Anordnung der Carboxylgruppen der Zuckersäuren wird man z. B. erklären können, dass Schleimsäure nicht geneigt ist, ein Anhydrid zu bilden, während Zuckersäure sehr leicht in eine Lactonsäure übergeht.

a) **sechswerthige, einbasische Säuren,** $C_6H_{12}O_7$, und deren **Lactone,** $C_6H_{10}O_6$, **Glyconsäure** und **Isomere.**

1. Glyconsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Gluconsäure, Dextronsäure, Glycogensäure (s. auch Mannitsäure, pag. 182).

Von HLASIWETZ und HABERMANN (22) aus Dextrose durch Einwirkung von Chlor und nachher Silberoxyd hergestellt. Man behandelt verdünnte Dextroselösungen 8—10 Tage lang mit Chlorgas, leitet dann Luft durch und trägt bis zur Neutralität Silberoxyd ein, filtrirt, behandelt mit Schwefelwasserstoff, sättigt mit Calciumcarbonat und dampft ein.

Aus dem Calciumsalze stellt man das Bleisalz und aus letzterem die freie Säure her.

Aus Dextrin (23) und aus Stärke (24), sowie Paramylum stellte HABERMANN auf analoge Weise jedoch durch Einwirkung von Brom eine krystallisirte Säure her, welche er als Dextronsäure beschrieb, und welche nach HERZFELD (31) nicht verschieden von Glyconsäure ist.

GRIESSHAMMER (30) stellte aus Rohrzucker mit Brom Glyconsäure her, welche er als Zinksalz durch Zusatz von kohlensaurem Zink und Alkohol gewann, entweder direkt oder nach vorhergehender Entfernung des

Bromwasserstoffs durch Bleioxyd. Die so erhaltene Säure scheint reiner als die von HLASIWETZ und HABERMANN hergestellte gewesen zu sein.

KILIANI (25) wandte zuerst 25 Grm. Dextrose, 175 Cbcm. Wasser, 67 Grm. Brom an, später jedoch gleiche Theile Dextrose und Brom. Nach dem Verschwinden des flüssigen Broms wird unter Durchleiten von Kohlensäure schwach auf dem Wasserbade erwärmt, dann in sehr gelinder Wärme mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff und endlich mit kohlensaurem Kalk behandelt. Die Lösung giebt beim Eindampfen glyconsaures Calcium.

FUDAKOWSKI (29) erhielt nicht ganz reine Glyconsäure aus Lactoglycose (Dextrose), welche aus Milchzucker abgeschieden war.

Durch eine grössere Arbeit zeigte HERZFELD (31), dass die aus Dextrin, Maltose, Dextrose hergestellten Säuren identisch sind, und zwar gleichgiltig, ob man Brom oder Chlor angewandt hatte.

BOUTROUX (32) erhielt Glyconsäure aus Dextrose bei der Oxydationsgährung mittelst *Mycoderma aceti.*

CHITTENDEN erhielt aus Glycogen (26) eine Glycogensäure, welche mit Glyconsäure identisch sein wird, wenigstens sind die Unterschiede sehr gering.

Als Paraglyconsäure beschreibt HÖNIG (27) eine wie die Glyconsäure zusammengesetzte Säure, welche durch Behandeln von Glyconsäure mit Salpetersäure von 1·3 spec. Gew. in der Kälte entsteht uud sich durch leichte Krystallisation der Alkali- und Ammoniumsalze unterscheiden soll. Vielleicht entsteht noch eine andere isomere Säure hierbei.

Nach VOLPERT (28) ist übrigens die Paraglyconsäure mit der gewöhnlichen Glyconsäure identisch, indem letztere ebenfalls aus verdünntem Alkohol krystallisirte Salze des Kalium und Ammonium liefert.

Die freie Glyconsäure wird aus dem Bleisalze mit Schwefelwasserstoff erhalten, sie ist ein allmählich Krystalle

liefernder Syrup, welcher in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich ist und welcher beim Stehen z. Thl. in das Lacton oder Anhydrid übergeht (34).

Sie ist rechtsdrehend, Salze derselben mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt zeigten $(\alpha)_D = 4·8$ bis $5·8°$ in gegen 2proc. Lösung (31).

Glyconsäure und glyconsaure Salze sind, entgegengesetzt manchen früheren Angaben, indifferent gegen FEHLING'sche Lösung (33).

Silberoxyd oxydirt nach KILIANI Glyconsäure zu Glycolsäure.

Salpetersäure oxydirt zu Zuckersäure, Kassonsäure [einer amorphen Säure, $C_5H_6O_7$, welche amorphe Salze liefert [s. Rohrzucker (pag. 129)], Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure (27).

Brom liefert Bromessigsäure, Oxalsäure, Bromoform (23).

Natriumamalgam ist ohne Einfluss (HERZFELD gegen v. WACHTEL).

Jodwasserstoff und Phosphor bilden nach KILIANI und KLEEMANN (34) normales Caprolacton und normale Capronsäure, wodurch wieder bewiesen ist, dass in der Glyconsäure und somit auch der Dextrose normale Kohlenstoffstruktur vorhanden ist.

Glyconsäure ist eine einbasische Säure [FITTIG (35)], sie liefert jedoch als mehratomige Säure auch sogen. basische Salze mit 2 Metallwerthen (36).

Die Alkalisalze krystallisiren schwer aus Wasser, leichter aus verdünntem Alkohol.

Das Kaliumsalz bildet Nadeln, $C_6H_{11}O_7K + 3H_2O$ (30), das Ammoniumsalz Blätter.

Ein basisches, Nadeln bildendes Salz beschreibt GRIESSHAMMER (30).

Das neutrale Calciumsalz ist nach GRIESSHAMMER $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$, ebenso nach HABERMANN (23); nach HERZFELD (31) und VOLPERT (28) ist es nach 14 tägigem

Trocknen über Schwefelsäure $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$, nach KILIANI ganz oder fast wasserfrei, CHITTENDEN erhielt aus Glycogen ebenfalls wasserfreies Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3·3—3·7 Thle. glyconsaures Calcium.

Das Baryumsalz ist nach HERZFELD und KILIANI $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 3H_2O$, nach HABERMANN ist dasjenige der Dextronsäure $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 4H_2O$.

Bei langem Liegen über Chlorcalcium verliert es Wasser. GRIESSHAMMER fand $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2H_2O$. Ueber Krystallform s. LÜDECKE (31).

Von HLASIWETZ (36) sind zersetzliche basische Salze, $C_6H_8O_7Ca$ und $C_6H_8O_7Ba$, hergestellt worden [s. a. CHITTENDEN (26)], HERZFELD (31) erhielt $C_6H_8O_7Ba + H_2O$.

Das Silbersalz, $C_6H_{11}O_7Ag$, ist ein Niederschlag aus alkoholischer Lösung (30).

Bleisalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Pb$, Alkohol schlägt es aus einer Lösung von Bleicarbonat in Glyconsäure nieder (30).

Bleiessig fällt aus glyconsaurem Calcium basisches $C_6H_8O_7Pb_2$ (HLASIWETZ und HABERMANN. CHITTENDEN).

Cadmiumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Cd$, ist amorph und wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt (22).

Mangansalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Mn$ (CHITTENDEN). Mikroskopische Nädelchen.

Kobaltsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Co$, amorph. Krystallisirt in Nädelchen, welche bei 100° getrocknet 1 Mol. H_2O enthalten.

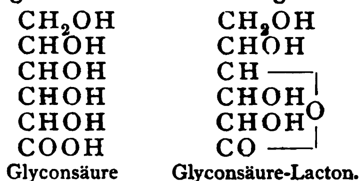
Zinksalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Zn + 5H_2O$. In Wasser löslich, durch Alkohol fällbar (30).

Glyconsäure-Aethylester (22) ist aus der Verbindung desselben mit Chlorcalcium mittelst schwefelsaurem Natrium, Extrahiren mit Alkohol und Aether in wawellitartigen Nadeln erhalten (HLASIWETZ und HABERMANN). Eine Verbindung desselben mit Chlorcalcium, $2C_6H_{11}O_7 \cdot C_2H_5 + CaCl_2$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von glyconsaurem Calcium.

Mit Acetylchlorid behandelt nimmt der Ester 5 Acetylgruppen auf zu

Glyconsäure-Ester-Pentacetat, $C_6H_6O_2 \cdot C_2H_5 \cdot (C_2H_3O_2)_5$. In Aether und Alkohol leicht lösliche Krystallbüschel von 103·5° Schmp.

Die Structur der Glyconsäure wird die unten folgende sein, von welcher sich, falls man γ-Lagerung annimmt, diejenige des Lactons wie folgt ableitet.



Glyconsäure Glyconsäure-Lacton.

2. Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$, und ihr Lacton, $C_6H_{10}O_6$.

Lactonsäure. Isodiglycoläthylensäure.

Die der Glyconsäure entsprechende Säure, welche aus Milchzucker, Gummi arabicum, Galactose auf analoge Weise wie jene aus Dextrose mittelst Brom und Silberoxyd gewonnen wird.

Barth und Hlasiwetz (37) stellten sie zuerst dar und gewannen aus dem Cadmiumsalz die freie Säure in Krystallnadeln, $(C_6H_{12}O_7)_2 + H_2O$, welche bei 100° Wasser verlieren und zu $C_6H_{10}O_6$, d. h. dem Lacton der Galactonsäure werden. Sie nannten die Säure Isodiglycoläthylensäure.

Nach Kiliani (38) lässt man 1 Thl. Milchzucker, 7—8 Thle. Wasser, 2 Thle. Brom unter Umschütteln 24 Stunden stehen, erwärmt dann schwach auf dem Wasserbade, und behandelt nach dem Wiedererkalten mit Silberoxyd. Noch besser invertirt man zuerst den Milchzucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (39). Schliesslich stellt man durch Kochen des entsilberten Filtrates mit kohlensaurem Cadmium das Cadmiumsalz her. 100 Grm. Milchzucker liefern 50 Grm. galactonsaures Cadmium.

Galactose geht nahezu quantitativ in Galactonsäure über.

Nach KILIANI (39) sind die zuerst erhaltenen Krystalle die freie Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$, welche bei 95—100° in das gummiartige, kaum mehr saure Lacton, $C_6H_{10}O_6$, übergeht.

Galactonsäure ist auch von BAUER (40) hergestellt worden.

Galactonsäure ist indifferent gegen FEHLING'sche Lösung (41).

Silberoxyd oxydirt sie zu Glycolsäure, doch etwas schwieriger als Glyconsäure.

Salpetersäure liefert neben anderen Stoffen Schleimsäure.

Jodwasserstoff wandelt sie in normales Caprolacton um (39).

Phosphorchlorid wirkt auf das Calciumsalz stark ein.

Die Galactonsäure ist rechtsdrehend, sie giebt mit ammoniakalischem Bleiessig einen Niederschlag.

Kaliumsalz; weingeistige Lösungen der Säure und von Kali geben einen klebenden Niederschlag.

Natriumsalz, $C_6H_{11}O_7 \cdot Na + 2H_2O$. Büschel von kleinen Nadeln.

Ammoniumsalz, $C_6H_{11}O_7 \cdot NH_4$. Grosse, helle Krystalle, welche sich bei 106° gelb färben.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$. [Man findet auch die Formel $(C_6H_9O_6)_2Ca + 7H_2O$]. Glänzende Krystalle, welche bei 100° zu $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$, bei 140° zu $(C_6H_9O_6)_2Ca$ werden (37), indem sie sich gelb färben und zersetzen (42).

Auch ein Salz mit $2\frac{1}{2}H_2O$ scheint zu existiren.

Cadmiumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + 4H_2O$ und $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$.

Ersteres krystallisirt beim Verdunsten in der Kälte in büscheligen Nadeln, letzteres beim Erkalten warmer concentrirter Lösungen in Nadeln. Bei 140° bleibt $(C_6H_9O_6)_2Cd$ oder eine etwas wasserärmere Substanz.

Bleisalz, $(C_6H_{10}O_7)_2Pb_2 + 3PbO$. Basisches, mit ammoniakalischem Bleiessig erhaltenes Salz.

Kupfer- und Silbersalz sind amorph, letzteres kann aus concentrirten Lösungen als zersetzliche Gallerte gefällt werden.

3. Arabinosecarbonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Eine von KILIANI (43) aus Arabinose und Blausäure hergestellte, der Glyconsäure isomere Säure.

Gleiche Theile Arabinose und Wasser werden mit 1 Mol. Blausäure in 60—70proc. Lösung versetzt. Nach 8 Tagen scheidet sich das Amid der Arabinosecarbonsäure in Nädelchen ab, dies liefert beim Kochen mit Barytwasser das Baryumsalz der Arabinosecarbonsäure, woraus die freie Säure resp. ihr Lacton, hergestellt wird. Man kann auch das Amid mit Salzsäure zersetzen.

Aus der Lösung der freien Säure krystallisirt

Arabinosecarbonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$.

In Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, welche bei 145—150° erweichen. Linksdrehend, $(\alpha)_D = -54{\cdot}8°$ in nahe 10proc. Lösung.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, amorph, gelatinirt leicht.

Baryumsalz ist amorph.

Jodwasserstoff wandelt Arabinosecarbonsäure in normales Caprolacton um, daneben entsteht etwas normale Capronsäure.

Salpetersäure oxydirt zu einer der Zuckersäure isomeren Säure, der Metazuckersäure (s. d.), welche unter Verlust von $2H_2O$ als Doppel-Lacton, $C_6H_6O_6$, krystallisirt (s. u.).

Arabinosecarbonsäure-Amid, $C_6H_{11}O_6 \cdot NH_2$ (s. o.). Nädelchen, leicht in warmem Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich.

Bei 130° tritt Gelbfärbung, bei 160° Zersetzung ein. Alkalien sowie Salzsäure spalten das Amid beim Erhitzen in Arabinosecarbonsäure und Ammoniak.

Die Bildung der Arabinosecarbonsäure, $C_6H_{12}O_7$, ist nur mit der Formel $C_5H_{10}O_5$ der Arabinose vereinbar.

4. Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Eine von GORUP-BESANEZ (44) aus Mannit durch Oxydation mit Platinmohr neben Mannitose (s. Lävulose) erhaltene, unkrystallisirbare Säure, welche der Glyconsäure jedenfalls nahe steht.

Man verreibt 20—30 Grm. Mannit mit dem doppelten Gewicht Platinmohr, befeuchtet mit Wasser und lässt unter Feuchthaltung 3 Wochen stehen, zieht dann mit Wasser aus, fällt mit Bleiessig die Mannitsäure aus und zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff.

Freie Mannitsäure ist gummiartig, zersetzt Carbonate, fällt Bleiessig, überschüssiges Barytwasser, ammoniakalische Kupferlösung; sie reducirt Silberlösung und alkalische Kupferlösung bei gelindem Erwärmen.

Die Salze sind wie diejenigen der Glyconsäure nach $C_6H_{11}O_7 \cdot R$ zusammengesetzt, aber amorph oder höchstens körnig mikrokrystallinisch.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. Durch Kochen mit kohlensaurem Calcium und Fällen mit Weingeist zu erhalten. Weisses, erdiges Pulver.

Bleisalze. $(C_6H_{11}O_7)_2Pb$ ist durch Kochen von Mannitsäure mit Bleioxyd und Filtriren der heissen Flüssigkeit zu erhalten. Stets bilden sich auch harzige, basische Salze.

Silbersalz, $C_6H_{11}O_7Ag$. Wird aus neutralen Salzen mit Silbernitrat käsig niedergeschlagen und muss schnell gewaschen und getrocknet werden.

Kupfersalze.

$(C_6H_{11}O_7)_2Cu$ entsteht schwierig aus Mannitsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd. Auch Salze anderer Zusammensetzung existiren. Salze anderer Metalle konnten nicht gewonnen werden.

Anhang zu den Glyconsäuren.

Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Beim Behandeln von Arabinose mit Wasser, dem doppelten Gewicht Brom und Silberoxyd erhielt BAUER (45) — analog der Bildung von Glyconsäure aus Dextrose und Galactonsäure aus Galactose — die Arabonsäure, für welche er in den Salzen die Formel $C_6H_{12}O_7$ und in freiem Zustande die Lactonformel $C_6H_{10}O_6$ fand. BAUER benutzte das krystallisirbare Bleisalz zur Isolirung und untersuchte nachher das Cadmiumsalz und Calciumsalz.

KILIANI (46) stellte die Arabonsäure auf ähnliche Weise her, fand jedoch, dass sie nicht $C_6H_{12}O_7$ oder $C_6H_{10}O_6$, sondern $C_5H_{10}O_6$, und das Lacton wahrscheinlich $C_5H_8O_5$ ist, und schloss hieraus weiter auf die Zusammensetzung der Arabinose (s. d.).

Die Arabonsäure ist hiernach eine Tetrahydroxyvaleriansäure.

Die Arabonsäure, resp. die Lösung ihres Lactones ohne Wirkung auf FEHLING'sche Lösung.

Baryumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Ba$. Aus Arabonsäure und kohlensaurem Baryum. Strahlige Krystallmasse oder mikroskopische, längliche Tafeln.

Calciumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$ [$(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 4H_2O$, BAUER].

Strontiumsalz, $C_5H_9O_6)_2Sr + 5H_2O$. Aus Prismen bestehende, glänzende Krusten (47).

b) **sechswerthige, zweibasische Säuren, $C_6H_{10}O_8$, und deren Lactone, $C_6H_8O_7$ und $C_6H_6O_6$, Zuckersäure und Isomere.**

1. Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, und Zuckerlactonsäure, $C_6H_8O_7$.

Acidum saccharicum, DÖBEREINER (50c). Verlassene Namen sind Hydroxalsäure (GUÉRIN-VARRY) und Metaweinsäure (ERDMANN).

Schon von SCHEELE (48) als Syrup aus verschiedenen Stoffen mit Salpetersäure hergestellt, wurde die Zucker-

säure von ihm und von Verschiedenen längere Zeit für Apfelsäure gehalten, bis Döbereiner [s. Erdmann (59)], Guérin-Varry (49) u. A. ihre Verschiedenheit nachwiesen. Später haben Erdmann (59) (welcher sie für Metaweinsäure hielt), Hess, Liebig, Thaulow (66) und besonders Heintz (50) die Zuckersäure untersucht, und ganz kürzlich ist sie von Sohst und Tollens (51) als Lactonsäure krystallisirt erhalten.

Von der isomeren Schleimsäure unterscheidet die Zuckersäure sich besonders durch ihre ausserordentliche Löslichkeit in Wasser und ihre Fähigkeit, eine Lactonsäure zu geben, während ihre Zersetzungsprodukte dieselben sind, welche auch Schleimsäure liefert.

Man gewinnt die Zuckersäure durch Oxydation vieler Kohlenhydrate und besonders sämmtlicher, von denen bekannt ist, dass sie bei der Hydrolyse Dextrose geben, so aus Dextrose (52), aus Stärke (49, 51), Rohrzucker, Milchzucker (53) (neben Schleimsäure), ferner auch aus Gummi arabicum (49b) und Pararabin (54). Die Bildung der Zuckersäure ist wahrscheinlich die Anzeige der Gegenwart von Dextrosegruppen in dem betreffenden Kohlenhydrat, denn weder Lävulose (55), noch Sorbose (wahrscheinlich), noch Galactose geben beim Behandeln mit Salpetersäure Zuckersäure (56).

Ferner entsteht Zuckersäure aus Glyconsäure mit Salpetersäure (57), und sie ist Nebenprodukt beim Behandeln von Dextrose und Maltose mit Brom (s. Glyconsäure) (58).

Zur Darstellung wurde früher meist Rohrzucker benutzt, wozu von Scheele, Thommsdorff und besonders Heintz (50) detaillirte Vorschriften gegeben sind.

Der nach dem Abdampfen von Zucker mit Salpetersäure bleibende, etwas Oxalsäure u. s. w. enthaltende Syrup wird mit Kali neutralisirt und mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, worauf nach kürzerer oder längerer Zeit das saure zuckersaure Kalium auskrystallisirt,

welches zur Herstellung weiterer Derivate dient. Die Mutterlauge des sauren zuckersauren Kaliums hält Kassonsäure, $C_5H_8O_7$, welche (wahrscheinlich noch zuckerhaltig) von SIEWERT abgeschieden wurde (57 a).

Nach SOHST und TOLLENS (51) benutzt man statt des Rohrzuckers besser Stärke, welche hydrolytisch nur Dextrose liefert und folglich keine Nebenprodukte aus anderen Glycosen giebt.

100 Grm. Stärke, 100 Grm. Wasser, 500 Cbcm. Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. werden auf dem Wasserbade zuletzt bei 60—70° zum Syrup abgedampft, dann mit gleichem Volum Wasser verdünnt, mit trockenem kohlensaurem Kalium gesättigt und mit Essigsäure stark angesäuert. Das bald abgeschiedene saure zuckersaure Kalium wird nach einigen Stunden abgesogen und auf porösem Porcellan von Mutterlauge befreit und ist nach einigem Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle rein. 100 Grm. Stärke liefern 18—20 Grm. trockenes Salz.

Aus dem Kaliumsaccharat stellt man durch Doppelzersetzung ein unlösliches Salz und hieraus die freie Säure her. HEINTZ u. A. benutzten das Blei-, Baryum-, Cadmiumsalz; nach SOHST und TOLLENS ist es am besten, das Silbersalz herzustellen, und dies mit Salzsäure zu zerlegen. Man fällt hierzu die mit Ammoniak neutralisirte Lösung des sauren zuckersauren Kaliums mit Silbernitrat, wäscht den körnig gewordenen Niederschlag aus, zerlegt ihn mit nicht überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, filtrirt, dampft ein und lässt an der Luft stehen.

Aus den Syrupen der freien Zuckersäure hat HEINTZ nie Krystalle erhalten, GUERIN-VARRY (49c) und ERDMANN (59) haben Krystalle gesehen, deren Natur nicht entschieden wurde, SOHST und TOLLENS (51) dagegen erhielten allmählich einige Krystalle, welche beim Einbringen in neuen Syrup stets rasche Krystallisation veranlassen. Die so erhaltenen Krystalle sind jedoch nicht die Säure $C_6H_{10}O_8$, sondern die Lactonsäure $C_6H_8O_7$.

Saccharo-Lactonsäure, $C_6H_8O_7$.

Unter dem Mikroskop dreieckige, oder Trapezformen zeigende Krystalle, welche luftbeständig sind, aber sich sehr leicht in Wasser zum Syrup lösen und langsam wieder auskrystallisiren. Impfen einer Spur der Substanz erleichtert das Krystallisiren. Schmp. 130—132°.

Rechtsdrehend (60), $(\alpha)_D$ ist zuerst $+ 37{\cdot}9°$ und vermindert sich sehr langsam auf $+ 22{\cdot}5°$. Löst man das saure zuckersaure Ammonium mit der entsprechenden Menge Salzsäure, so ist $(\alpha)_D$ zuerst $= + 8—9°$ und nach einigen Wochen ebenfalls $= + 22{\cdot}5°$ (51). Hieraus kann man schliessen, dass die Zuckersäure in Lösung weder $C_6H_{10}O_8$ noch $C_6H_8O_7$ ist, sondern beides enthält (51).

Gegen FEHLING'sche Lösung ist die Säure indifferent (61), alkalische Silberlösung und Goldlösung werden bei gelindem Erwärmen reducirt.

Beim Erhitzen wird Zuckerlactonsäure zersetzt, es entweicht Kohlensäure und bildet sich ein Brenzschleimsäure und Isobrenzschleimsäure haltendes Destillat.

Erhitzt man Zuckerlactonsäure längere Zeit auf 100°, so verliert sie Wasser, schmilzt und geht in eine gefärbte, amorphe, noch sauer reagirende, FEHLING'sche Lösung reducirende Substanz über.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° werden Kohlensäure und Wasser abgespalten, und es entstehen Dehydroschleimsäure und Brenzschleimsäure (Furfurandi- und -monocarbonsäure) nebst Diphenylenoxyd, folglich dieselben Stoffe, welche aus Schleimsäure bei gleicher Behandlung gebildet werden (51) (s. pag. 314).

Ueber beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehende Stoffe s. HEINTZ (64).

Salpetersäure liefert nach HORNEMANN (62a) Traubensäure und Weinsäure, ferner Kassonsäure.

Jodwasserstoff und rother Phosphor bilden bei 140—150° Adipinsäure (62).

Phosphorchlorid und saures zuckersaures Kalium bilden nach BELL (63) und DE LA MOTTE (62) Chlormuconsäurechlorid und Chlormuconsäure, welche identisch mit den aus Schleimsäure erhaltenen gleichnamigen Produkten sind (s. d.).

Die Zuckerlactonsäure ist beim Titriren in der Kälte einbasisch, geht jedoch beim Erwärmen mit Basen sofort in die zweibasische Zuckersäure über (51).

Salze der Lactonsäure sind nicht bekannt.

Salze der Zuckersäure [s. bes. HEINTZ (64) und ferner SOHST und TOLLENS (51)].

Kaliumsalze, saures zuckersaures Kalium, $C_6H_9O_8K$.

In Wasser (89 Thle. von 7°) schwer löslich, leicht krystallisirend. Glänzende Nadeln. Beim Erwärmen geht ohne tiefere Zersetzung kein Wasser fort (51). Beim Glühen schwillt es stark auf.

Neutrales zuckersaures Kalium, $C_6H_8O_8K_2$. Krystallisirt, leicht löslich. Essigsäure fällt das saure Salz.

Natriumsalze, $C_6H_9O_8Na$ und $C_6H_8O_8Na_2$. Schwer krystallisirbar, sehr leicht löslich.

Ammoniumsalze, $C_6H_9O_8NH_4$ (51, 58). Vierseitige Säulen, dem analogen Kaliumsalz ähnlich, ein wenig leichter löslich.

Das neutrale Salz, $C_6H_8O_8(NH_4)_2$, ist gummiartig. Beim Erwärmen auf 136—160° destillirt Pyrrol ab (65).

Baryumsalze.

Das saure Salz ist gummiartig.

Neutrales Salz, $C_6H_8O_8Ba$.

Aus neutraler Lösung durch Chlorbaryum in der Kälte erhalten ist es wie die meisten schwer löslichen Salze der Zuckersäure erst flockig und käsig, dann pulverig, und aus dem Waschwasser scheiden sich Krystalle ab. Diese Krystalle, sowie heiss gefälltes, krystallinisches Salz sind wasserfrei, das pulverige hält dagegen 2½ (vielleicht 3) Mol. Wasser (51).

Strontiumsalze ähnlich den Bariumsalzen, $2C_6H_8O_8 \cdot Sr + 3H_2O$.

Calciumsalz. Durch Chlorcalcium wird $C_6H_8O_8 \cdot Ca + H_2O$ gefällt (58), dies wird bald krystallinisch. Frisch gefällt löst es sich in Essigsäure.

Das saure Salz ist leicht löslich.

Magnesiumsalz, $C_6H_8O_8Mg + 3H_2O$. Aus Zuckerlactonsäure und Magnesia erhalten; mikroskopische Prismen (50, 51).

Bleisalze.

Beim Mischen von mit Essigsäure angesäuerten Lösungen von saurem zuckersaurem Kalium und Bleizucker fällt das neutrale Salz $C_6H_8O_8 \cdot Pb$ (HEINTZ).

Erwärmt man mit Bleiessig in neutraler Lösung oder arbeitet man unter veränderten Umständen, z. B. mit salpetersaurem Blei, so erhält man Salze verschiedener Zusammensetzung und verunreinigt mit überschüssiger Base oder mit anderen Stoffen, z. B. Essigsäure, Salpetersäure und Alkali [s. über die früher stattgefundenen grossen Discussionen (66)].

Mit Chlorblei bildet es ein Doppelsalz, $C_6H_8PbO_8 + PbCl_2$ (64b).

Cadmiumsalz, $C_6H_8O_8Cd$. Durch doppelte Zersetzung aus mit Ammoniak neutralisirtem saurem Kaliumsalz und Cadmiumchlorid erhalten, ist es erst käsig, dann fällt es krystallinisch zusammen. Ein Cadmium-Kaliumsalz ist syrupförmig (67).

Silbersalz, $C_6H_8O_8Ag_2$. Beim Eingiessen von neutralisirtem Zuckersäuresalz in Silbernitrat erhalten. Beim allmählichen Zusetzen von Silbernitrat zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung des sauren Kaliumsalzes, löst sich der Niederschlag erst wieder auf, dann fällt das Salz und wird bald krystallinisch, pulverig (51).

Kupfersalz. Das neutrale Salz scheint löslich zu sein.

Quecksilberoxydsalz. Schwer löslicher Niederschlag.

Wismuthoxydsalz. $C_6H_4O_8Bi_2 + 2H_2O$. Schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Flocken.

Mit Antimonoxyd giebt saures zuckersaures Kalium dem Brechweinstein analoge Verbindungen (68).

Zinksalz, $C_6H_8O_8Zn$ [Thaulow (66)] und $C_6H_8O_8Zn + H_2O$ (50) oder $2C_6H_8O_8Zn + H_2O$ [Hess (66)], vielleicht auch $C_6H_8O_8Zn + 3H_2O$ (49c). Krystallinisch.

Eisenoxydul- und Oxydsalz (50). Ersteres ist gummiartig, letzteres lässt leicht ein basisches Salz ausfallen. Sie entstehen beim Lösen von resp. Eisen oder Eisenoxyd in der Säure.

Chromoxydsalz, rhombische Säulen.

Zuckersäure-Aethylester (64), $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. Beim Behandeln von zuckersaurem Kalium oder Calcium mit Alkohol und Salzsäure entsteht er, lässt sich jedoch nicht abscheiden. In der Flüssigkeit entsteht aber auf Zusatz von Chlorcalcium eine Verbindung, $2[C_6H_8O_8(C_2H_5)_2] + CaCl_2$, in leicht löslichen Nadeln, welche abgepresst mit schwefelsaurem Natrium versetzt, nach Entfernung des Gypses und nach dem Eindunsten den reinen Ester mit Alkohol und Aether gewinnen lassen. Strahlige, in Wasser lösliche Krystalle.

Zuckersäure-Aethylester-Tetracetat, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O_2)_4$, entsteht aus der obigen Chlorcalciumverbindung mit Acetylchlorür. Krystallinisch, bei 61° schmelzend (67).

Ein anhydrisches Diacetat der Zuckersäure, $C_6H_4O_4(C_2H_3O_2)_2$, wird in sehr feinen Nadeln aus Zuckersäure-Aethylester mit Acetylchlorür gewonnen (67).

Zuckersaures Aethylamin, $C_6H_8O_8(NH_3 \cdot C_2H_5)_2$, Syrup. Beim Erhitzen giebt es Aethyl-Pyrrol (65).

Zuckersäure-Amid. Saccharamid (69), $C_6H_8O_6(NH_2)_2$. Aus dem in Aether und Alkohol gelösten Aethylester mit Ammoniak gefällt und aus Wasser umkrystallisirt bildet es Blättchen oder Säulchen.

2. Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.

Milchzuckersäure *(Acidum galactosaccharinum) Acidum mucicum.* Schon 1780 von SCHEELE (70) aus dem Milchzucker durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Säure. Diese ist seit jener Zeit aus vielen anderen Materialien hergestellt worden, so aus schleimigen Stoffen, wie Gummi arabicum, verschiedenen Pectinstoffen, Pflanzenschleim, und FOURCROY (71) gab ihr daher den Namen *Acide muqueux*, ferner ist sie aus Raffinose, Melitose, Dulcit hergestellt, somit aus den Materialien, welche bei der Hydrolyse Galactose liefern oder welche mit letzterer zusammenhängen, und in der That giebt Galactose beim Behandeln mit Salpetersäure über 75% ihres Gewichtes an Schleimsäure. Aus der aus Milchzucker gewonnenen Galactonsäure entsteht durch weitere Oxydation Schleimsäure, so dass die der Reihe Dextrose, Glyconsäure, Zuckersäure entsprechende Serie

Galactose, Galactonsäure, Schleimsäure erscheint.

Zur Herstellung wird allgemein der Milchzucker benutzt. Sehr verschiedene Ausbeuten sind je nach der Operationsweise erhalten worden. SCHWANERT (91) erhielt 30—33% [s. die verschiedensten Citate (72)]. Die beste Weise des Oxydirens ist nach KENT und TOLLENS (72) folgende: 100 Grm. grob gepulverter Milchzucker, 1200 Cbcm. Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. werden in einer Schale auf dem Wasserbade unter Umrühren so lange erhitzt, bis das Volum auf ca. 200 Cbcm. reducirt und die Masse dicklich geworden ist. Man zerrührt mit Wasser, filtrirt nach einigen Tagen die Schleimsäure ab, kocht und wäscht sie mit Wasser aus. Man erhält 38—40 Grm. Schleimsäure, also halb so viel, wie aus Galactose. Ausbeuten von 50—60 Grm. Schleimsäure, welche von anderer Seite (73) angegeben sind, wurden nie erhalten.

Die Schleimsäure ist ein mikrokrystallisirtes, in 300 Thln. Wasser bei 14° C., in 80 Thln. heissem Wasser

[60 Thln. kochendem Wasser (70)], in Alkohol und Aether kaum, in verdünnten Alkalien und verdünntem Ammoniak sowie in Borsäurelösung (68) leichter lösliches Pulver.

Sie schmilzt bei mässig raschem Erwärmen bei gegen 213° (72), indem sie sich zersetzt.

Sie ist optisch inactiv und inactiv gegen FEHLING'sche Lösung.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt liefert sie nach SCHEELE, SCHWANERT (91), LIMPRICHT (74) und vielen Anderen unter Verkohlung neben Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd u. s. w. Brenzschleimsäure (s. Handwörterbuch IV, pag. 224) und wahrscheinlich Furfuran, ferner Isobrenzschleimsäure.



$$C_6H_{10}O_8 = C_5H_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$$

Schleimsäure Brenzschleimsäure.

Bei möglichst gelindem Erhitzen entsteht auch Dehydroschleimsäure (Furfurandicarbonsäure) [KLINCKHARDT (75)].

Kocht man Schleimsäure mit Wasser und dampft diese Lösung ein, so bleibt Paraschleimsäure zurück (s. u.).

Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° wird Schleimsäure unter Kohlensäureentwicklung theilweise zersetzt, wahrscheinlich zu Brenzschleimsäure, Furfuran u.s.w. (72).

Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf höhere Temperatur entstehen unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure Dehydroschleimsäure (Furfurandicarbonsäure), Brenzschleimsäure (Furfuranmonocarbonsäure), ferner etwas Diphenylenoxyd (75).



$$C_6H_{10}O_8 = C_6H_4O_5 + 3H_2O$$

Schleimsäure Dehydroschleimsäure.

Salpetersäure oxydirt langsam zu Traubensäure und Oxalsäure [CARLET (60)], s. a. HORNEMANN (62a) und HEINTZ (50)].

Braunstein und Schwefelsäure liefern Ameisensäure.

Jodsäure liefert Kohlensäure (76) und Wasser.

Jodwasserstoff reducirt Schleimsäure beim langen Erhitzen auf 140° zu Adipinsäure (77).

Mit ihrem doppelten Gewicht Schwefelbaryum in zugeschmolzenen Röhren auf 200—210° erhitzt liefert Schleimsäure, α-Thiophencarbonsäure und vielleicht Thiophendicarbonsäure (78).

Phosphorchlorid wirkt auf Schleimsäure ein und bildet Produkte mit 6 Atomen Kohlenstoff, deren Namen z. Thl. die Bezeichnung »Mucon« erhalten, und welche von den z. Thl. »Muco« in der Bezeichnung enthaltenden Derivaten der Brenzschleimsäure mit nur 4 Kohlenstoffatomen streng geschieden werden müssen (s. Handwörterbuch IV, pag. 225); sie enthalten mehr Wasserstoff (oder weniger Sauerstoff) als die Furfurandicarbonsäure.

Zuerst entsteht nach WICHELHAUS (79)

Chlormuconsäurechlorid, $C_6H_2Cl_2O_2 \cdot Cl_2$. Grosse, quadratische Krystalle, welche mit Wasser die entsprechende Säure, mit Alkohol den Ester, mit Ammoniak das Amid liefern.

Chlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$. Entsteht nach LIES-BODARD (80), BODE (81) und LIMPRICHT (82) mit DELBRÜCK u. A. beim Erhitzen von Schleimsäure mit Phosphorchlorid auf 120°, Zerlegen des Chlorides mit Wasser und Reinigen durch Auflösen in Soda und Fällen mit Chlorwasserstoff.

Lange, weisse Nadeln, welche wenig in kaltem Wasser, in 19 Thln. kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind und sich beim Erwärmen z. gr. Thl. zersetzen. Nach DE LA MOTTE (62) hält sie $2H_2O$, welche bei 100° fortgehen.

Mit Alkohol und Salzsäure entsteht ein bei 93—96° schmelzender Aethylester (63).

Mit Wasser und Natriumamalgam, mit Zink und Salzsäure oder mit Zink allein entsteht eine chlorfreie Säure, welche LIES-BODARD und BODE Muconsäure

nannten, welche aber nach LIMPRICHT besser Hydromuconsäure genannt wird.

Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$. Schöne, weisse Prismen, welche bei 195° schmelzen und sich schwer in kaltem Wasser lösen. Zweibasische Säure, deren Salze kaum krystallisiren.

Der Ester riecht nach Pfeffermünze und ist flüssig (83).

Bei energischem Behandeln mit Natriumamalgam giebt sie Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$.

Mit Brom entstehen je nach der Art der Einwirkung verschiedene Produkte, welche sich von der Adipinsäure ableiten und daneben solche, welche HBr weniger enthalten.

Dibrom-Adipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$. Entsteht bei Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöste Hydromuconsäure.

Bei 190° schmelzende Krystalle, welche mit Natriumamalgam Hydromuconsäure regeneriren und mit Silberoxyd Muconsäure, $C_6H_6O_4$ (s. pag. 317), liefern.

Baryumsalz, $C_6H_6Br_2O_4 \cdot Ba + H_2O$. Undeutlich krystallinisch.

Beim Behandeln von Hydromuconsäure mit Brom in wässriger Lösung entstehen nach LIMPRICHT, MARQUARDT, DELBRÜCK eine Dibromadipinsäure, welche niedriger als obige schmilzt, Tribromadipinsäure, Tetrabromadipinsäure, ferner Bromhydromuconsäure.

Bromhydromuconsäure, $C_6H_7BrO_4 + H_2O$. Prismen. Schmp. 183°. Mit Silberoxyd entsteht

Oxyhydromuconsäure. Schwer krystallisirende, hoch schmelzende Säure.

Baryumsalz, $C_6H_6O_5 \cdot Ba + 2H_2O$. Aus conc. wässriger Lösung durch Alkohol fällbar.

Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$. Nicht ganz rein, als bei 115—122° schmelzende Krystalle gewonnen. ADOR (84) hat eine bei 205° schmelzende, gleich zusammen-

gesetzte Säure erhalten. Mit Silberoxyd und mit Barytwasser entsteht aus ihr

Dioxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_6$ (Adipoweinsäure?), Baryumsalz, $C_6H_8O_6 \cdot Ba + 2H_2O$. Sehr leicht löslich, durch absoluten Alkohol krystallinisch fällbar.

Tribromadipinsäure, $C_6H_7Br_3O_4$. Kleine, weisse, bei 177—180° schmelzende Nadeln, welche mit Barytwasser in das Baryumsalz der

Trioxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_7$, übergehen. Prismatische Krystalle.

Baryumsalz, $4C_6H_8O_7 \cdot Ba + 3H_2O$. In Wasser sehr leicht löslich, schwer krystallisirbar.

Tetrabromadipinsäure, $C_6H_6Br_4O_4$. Krystalle, bei 210—211° schmelzend.

Muconsäure, $C_6H_6O_4$ (nicht mit LIES-BODARD's Muconsäure, d. h. der Hydromuconsäure LIMPRICHT's, $C_6H_8O_4$, zu verwechseln (s. Hydromuconsäure).

Von LIMPRICHT und DELBRÜCK aus Dibromadipinsäure und Silberoxyd nach dem Abfiltriren des Bromsilbers und Concentration in grossen Krystallen gewonnen. Schmp. gegen 125°.

Beim Neutralisiren in der Kälte einbasisch. Bei längerem Kochen mit Barytwaser zerfällt sie unter Bildung von Kohlensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure und einer Säure $C_5H_8O_3$.

Brom ist ohne Wirkung.

Die Muconsäure ist vielleicht eine Lactonsäure, s. a. (85).

Baryumsalz, $(C_6H_5O_4)_2Ba + 4H_2O$. Sehr leicht löslich.

Salze der Schleimsäure, Mucate, s. besonders HAGEN (86), JOHNSON (98), TROMMSDORFF (93), ferner HESS (87), BERZELIUS (88) etc.

Kaliumsalze, $C_6H_9O_8K + H_2O$
$2C_6H_8O_8K_2 + H_2O$.

Beide sind krystallisirt. Das Monokaliumsalz giebt beim Erhitzen auf 180—200° Brenzschleimsäure, das Dikaliumsalz Dehydroschleimsäure (89). Ueber Destillation mit Diphenylamin, s. (90).

Natriumsalze, $2C_6H_9O_8Na + 7H_2O$. Krystalle. $2C_6H_8O_8 \cdot Na_2 + 9H_2O$ und $2C_6H_8O_8 \cdot Na_2 + H_2O$. Letzteres scheidet sich aus der kochenden Lösung ab.

Lithiumsalz, leicht lösliche, glänzende Nadeln.

Ammoniumsalz, $C_6H_9O_8 \cdot NH_4 + H_2O$, entsteht beim Verdampfen der Lösung des neutralen Salzes. Krystalle.

$C_6H_8O_8 \cdot (NH_4)_2$. Rechtwinklige Prismen. Es existiren auch grosskrystallisirte, intermediäre Verbindungen.

Bei Destillation (91) des schleimsauren Ammoniums entstehen Pyrrol, Paracyan und andere Substanzen, so das Carbopyrrolamid (91)] oder Pyromucamide biamidée (99), $C_5H_4NO \cdot NH_2$, süssschmeckende, bei 175° schmelzende Blätter, Pyrrol entsteht auch beim Erhitzen mit Glycerin (92).

Doppelsalze mit Natrium und Ammonium scheinen nicht zu existiren (51).

Baryumsalz, $2C_6H_8O_8Ba + 3H_2O$. Durch Fällung mit Chlorbaryum aus den Alkalisalzen zu erhalten. Krystallinischer Niederschlag.

Strontiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Sr + H_2O$ (93), ist analog zu erhalten.

Calciumsalz, $2C_6H_8O_8Ca + 3H_2O$, ist analog. Essigsäure löst es, wenn auch schwer und nur frisch gefällt.

Magnesiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Mg + 2H_2O$, ist analog.

Silbersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ag_2$.

Käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus schleimsaurem Alkali mit Silbernitrat.

Bleisalz, $C_6H_8O_8 \cdot Pb + H_2O$. Körniger Niederschlag mit essigsaurem Blei aus neutralen oder säuerlichen Lösungen. Bleiessig fällt basische Salze.

Kupfersalz, $2C_6H_8O_8 \cdot Cu + H_2O$. Bläulicher Niederschlag.

Quecksilberoxydul- und -oxydsalze. Niederschläge.

Eisenoxydulsalz, $C_2H_8O_8 \cdot Fe + H_2O$. Weisslicher Niederschlag.

Aluminiumsalz. Das neutrale Salz ist ein weisser Niederschlag, das saure bildet krystallinische Krusten.

Chromoxydkaliumsalz, $2C_6H_9H_8 \cdot K + Cr_2O_3 + 6H_2O$, entsteht beim Behandeln von Kaliumbichromat mit Schleimsäure.

Aethylaminsalz(94), $C_6H_8O_8(NH_3 \cdot C_2H_5)_2 + 8H_2O$. Durchsichtige, schiefe, rhombische Prismen, welche leicht entwässert werden. Bei trockener Destillation entstehen Aethylpyrrol, Diäthylcarbopyrrolamid und ein dritter krystallinischer Körper.

Methylaminsalz, $C_6H_8O_8 \cdot (NH_3CH_3)_2$, ist wasserfrei, giebt beim Erhitzen analoge Körper.

Amylaminsalz, $C_6H_8O_8 \cdot (NH_3 \cdot C_5H_{11})_2$, verhält sich analog.

Anilinsalz (95), $C_6H_8O_8(NH_3 \cdot C_6H_5)_2$, giebt Phenyl-Pyrrol u. s. w.

Paratoluidinsalz (90), giebt die analogen Körper, so Tolylpyrrol.

Mit Antimonoxyd geben saures schleimsaures Kalium und Natrium dem Brechweinstein analoge Verbindungen, so $C_6H_8O_8 \cdot Na \cdot SbO$ (68).

Methylester, $C_6H_8O_8(CH_3)_2$ (96). Man löst 1 Thl. Schleimsäure in 4 Thln. conc. Schwefelsäure in der Wärme, setzt dann Methylalkohol zu und lässt stehen. Die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

In Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Zersetzt sich bei 163°, ehe er schmilzt.

Aethylester, $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. Analog zu erhalten,

Schmp. 158°, Erstarrungspunkt 135°, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethylschleimsäure, $C_6H_9O_8 \cdot C_2H_5$ (99), *Acide mucovinique.* Entsteht durch Zersetzung des neutralen Esters. Asbestähnliche Nadeln. Schmp. 190°, giebt mit Ammoniak ein lösliches Salz, welches mit Erd- und Metallsalzen in Wasser unlösliche Niederschläge liefert.

Aethylester-Tetracetat, $C_6H_4O_8(C_2H_5)_2(C_2H_3O_2)_4$. Entsteht aus dem Ester mit Acetylchlorür. Bei 177° schmelzbare Nadeln (97).

Amyl-Schleimsäure (98), $C_6H_9O_8 \cdot C_5H_{11}$. Entsteht aus Schleimsäure und Amylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure. Durchsichtige Nadeln.

Schleimsäure-Amid (99), Mucamid, $C_6H_8O_6(NH_2)_2$. Aus Schleimsäure-Ester mit Ammoniak erhalten. In Wasser wenig lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche Krystalle, welche sich bei 200° bräunen, bei 220° schmelzen und sich weiter zersetzen.

Schleimsäure-Schwefelsäure möchte nach MALAGUTI in der Lösung von Schleimsäure in conc. Schwefelsäure enthalten sein.

2b) Paraschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$ (100).

Diese unbeständige Modification der Schleimsäure entsteht nach MALAGUTI beim Einkochen einer wässrigen Schleimsäurelösung, bleibt amorph zurück und kann nach dem Lösen in Alkohol durch Verdunsten des letzteren in Krystallen gewonnen werden.

Die Paraschleimsäure löst sich in 73·6 Thln. kaltem und 17·2 Thln. kochendem Wasser, beim Erkalten heisser Lösungen krystallisirt gewöhnliche Schleimsäure.

Die Paraschleimsäure liefert Salze, welche von denen der Schleimsäure etwas verschieden und besonders mit Ausnahme des Ammonsalzes etwas löslicher sind, das Silbersalz hält 48·7 % Silber. Silber- und Quecksilber-

oxydulsalze werden von Paraschleimsäure langsamer als von Schleimsäure gefällt.

3. Isozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Aus Glycosamin (aus Chitin, s. Handwörterbuch IV, pag. 456) durch Oxydation mit Salpetersäure von TIEMANN und HAARMANN (101) erhalten.

Je 30 Grm. salzsaures Glycosamin werden mit 100 Grm. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. zum Syrup abgedampft, die in Wasser gelöste Masse giebt mit Calciumcarbonat gesättigt, eine Lösung von isozuckersaurem Calcium, welche nach dem Abdampfen krystallisirt; aus diesem Salz wird mit Oxalsäure die Isozuckersäure in Freiheit gesetzt. Man erhält 10 $\frac{0}{0}$ des salzsauren Glycosamins an krystallisirter Isozuckersäure. Langgestreckte Rhomben. Schmp. 185°.

Rechtsdrehend, $(\alpha)_D = 46{\cdot}7°$. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich die Isozuckersäure, wobei (wie aus Schleimsäure und Zuckersäure) Dehydroschleimsäure und Brenzschleimsäure (Furfurandi- und -monocarbonsäure) entstehen. Isobrenzschleimsäure bildet sich hierbei nicht oder kaum.

Jodwasserstoff und rother Phosphor bilden bei 145—150° normale Adipinsäure.

Phosphorchlorid bildet Hydrochlorfurfurandicarbonsäure, $C_6H_5ClO_5$, noch nicht bei 340° schmelzende Nadeln, welche einen bei 40° schmelzenden Diäthylester, $C_6H_3ClO_5(C_2H_5)_2$, geben, und mit Alkali oder beim Erhitzen in Furfurandicarbonsäure übergehen.

Schwefelbaryum bildet beim Erhitzen mit Isozuckersäure auf 210° neben Brenzschleimsäure etwas Thiophen-α-carbonsäure.

Isozuckersäure ist zweibasisch.

Saures Kaliumsalz, $2C_6H_9O_8K + H_2O$. Schöne Prismen, in Wasser (Gegensatz zur Zuckersäure) leicht löslich.

Ammoniumsalze, $C_6H_9O_8 \cdot NH_4$,
$C_6H_8O_8(NH_4)_2$. Nadeln.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca$. Durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat hergestellt. Amorph und leicht in Wasser löslich oder krystallinisch und schwer löslich. Chlorcalcium fällt isozuckersaures Ammonium nicht.

Baryumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ba$, und

Strontiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Sr$, sind wasserfrei und analog dem Calciumsalz.

Die Kupfer-, Silber- und Bleisalze werden durch Fällung der neutralen Alkalisalze mit den betreffenden Metalllösungen erhalten.

Silbersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ag_2$. Sehr schwer löslich.

Kupfersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Cu$, hellgrün.

Bleisalz, $C_6H_8O_8 \cdot Pb + 2H_2O$. Nadeln, aus Wasser umkrystallisirbar.

Aethylester, $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. Durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von isozuckersaurem Calcium mit Alkohol und Ausschütteln mit Chloroform zu erhalten.

Bei 73° schmelzende Nadeln. In Wasser löslich. Im Kohlensäurestrom oder im Vacuum bei 250° siedend. Dreht rechts; $(\alpha)_D = 35{\cdot}5°$.

Phenylcyanat ist ohne Wirkung.

Diäthylester-Tetracetat, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O_2)_4$, entsteht mit Chloracetyl. Bei 47° schmelzende Nadeln.

Isozuckersäure-Tetracetat, $C_6H_6O_4(C_2H_3O_2)_4 + H_2O$. Aus Acetylchlorid und Isozuckersäure. Bei 101° schmelzende Nadeln.

Isozuckersäure-Amid und -Anilid. Beim Zersetzen des obigen Diäthylesters mit Ammoniak resp. Anilin entstehen Derivate, welche 1 Mol. H_2O weniger als die betreffenden Amide oder Anilide enthalten, nämlich $C_6H_6O_5(NH_2)_2$ und $C_6H_6O_5(NHC_6H_5)_2$; beide sind

krystallisirt, ersteres schmilzt bei 226° und ist rechtsdrehend, $(\alpha)_D = + 7{\cdot}2°$, letzteres schmilzt bei 231°.

4. **Metazuckersäure** (102), $C_6H_{10}O_8$, und **Metazuckersäure-Doppellacton**, $C_6H_6O_6 + 2H_2O$.

Beim Abdampfen von 1 Thl. Arabinosecarbonsäure (s. o.) mit $1\frac{1}{2}$ Thl. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. erhält man einen krystallisirenden Rückstand ($\frac{1}{3}$ der Arabinosecarbonsäure), welcher Nadeln des

Metazuckersäure-Doppel-Lactons, $C_6H_6O_6 + 2H_2O$, beim Umkrystallisiren liefert. Dies schmilzt bei 68°, im Vacuum verliert es das Wasser und schmilzt dann bei gegen 180°. Löslich in 8 Thln. kaltem Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether.

Mit Jodwasserstoff scheint Adipinsäure zu entstehen. FEHLING'sche Lösung wird durch das Doppellacton reducirt.

Das Doppelacton ist neutral, giebt aber mit Basen Salze der zweibasischen Metazuckersäure.

Kalium- und Natriumsalze sind amorph, zersetzlich unter Rothfärbung.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca + H_2O$. Durch Kochen des Doppellactons mit Calciumcarbonat erhalten. Mikroskopische Kügelchen.

Mit Ammoniak giebt das Doppellacton Krystalle von Metazuckersäure-Diamid, $C_6H_8O_6(NH_2)_2$, welche unter Zersetzung bei 189° schmelzen, und welche mit Kali metazuckersaures Kalium liefern.

Das Doppellacton giebt mit 1 Mol. Phenylhydrazin eine farblose und mit 2 Mol. Phenylhydrazin eine gelbe, krystallinische Verbindung. Erstere ist $C_{12}H_{14}O_6N_2$, letztere $C_{18}H_{22}O_6N_4$; erstere schmilzt bei 191°, letztere bei 212°.

Mit Natriumamalgam und Schwefelsäure giebt das Doppellacton u. a. Mannit.

5. Parazuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Von HABERMANN (103) aus Glycyrrhizin (s. Handwörterb. IV, pag. 472) neben Glycyrrhetin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Amorphe Säure. Nach dem Entsäuern mit Baryumcarbonat dampft man ein, fällt das Baryumsalz mehrmals mit Alkohol, zersetzt mit Schwefelsäure und verdunstet im Vacuum.

Die Parazuckersäure ist ein amorpher Syrup, sie reducirt FEHLING'sche Lösung. Sie bildet saure und neutrale Salze, welche sämmtlich amorph sind.

Salze mit Kalium, Baryum, Calcium, Cadmium und Zink sind hergestellt.

Eine andere amorphe Säure der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_8$ erhielt PRZYBYTEK (104) als Nebenprodukt der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure. Sie ist dickflüssig, in Aether unlöslich und giebt mit Baryum, Calcium, Silber, Blei, Cadmium, Zink amorphe, meist unlösliche Salze.

c) fünfwerthige, einbasische Säure, $C_6H_{10}O_7$, und deren Lacton, $C_6H_8O_6$.

Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, und

Glycuronsäure-Anhydrid oder -Lacton, $C_6H_8O_6$. Eine einbasische Säure, welche als Spaltungsprodukt aus verschiedenen, vom thierischen Organismus im Harn ausgeschiedenen, zusammengesetzten Stoffen gewonnen ist. Sie besitzt die Eigenschaft, FEHLING'sche Lösung energisch zu reduciren. Sie steht in der Mitte zwischen Glyconsäure und Zuckersäure, s. a. BAEYER (105) (s. pag. 297).

Sie wurde zuerst von SCHMIEDEBERG und H. MEYER (114) aus Camphoglycuronsäure, welche aus dem Harne von mit Campher gefütterten Hunden gewonnen war, durch 1—1½stündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure hergestellt und krystallisirt. Man neutralisirt die mit Aether vom Campherol etc. befreite Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei, dampft ein, fällt glycuronsaures Blei mit Alkohol und krystallisirt es um. Mit Schwefel-

wasserstoff oder Schwefelsäure zersetzt, giebt dies freie Glycuronsäure, welche nach dem Eindunsten Krystalle des Anhydrids oder des Lactons liefert.

Glycuronsäure oder Verbindungen der Glycuronsäure sind vielleicht im normalen Harn vorhanden, wie besonders FLÜCKIGER vermuthet. Es deutet hierauf u. a. die zuweilen beobachtete geringe Linksdrehung (106) des normalen Harnes, und die Acetonbildung beim Destilliren des eingedickten, vom Harnstoff befreiten Harns mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (107).

Die Glycuronsäure stammt unter normalen Verhältnissen zum grossen Theil von den Kohlenhydraten der Nahrung, resp. dem Glycogen der Thiere her. Nach Versuchen von THIERFELDER (108) und v. MERING (109) wird jedoch auch bei Thieren, welche durch Hungern oder durch Gabe von Phloridzin glycogenfrei gemacht sind, Glycuronsäure resp. nach Chloralgabe Urochloralsäure abgesondert, und somit muss die Glycuronsäure (nach v. MERING) von zersetztem Eiweiss stammen.

In grösserer Menge erhält man nach SPIEGEL (110), KÜLZ (111) und THIERFELDER (112) Glycuronsäure aus der Euxanthinsäure, welche als Magnesiumsalz den Hauptbestandtheil des aus Kameelharn gewonnenen Farbstoffes *Jaune indien* oder *Purree* bildet. Wasser oder 2proc. Schwefelsäure spalten die Euxanthinsäure unter Abscheidung von Euxanthon, und aus dem Filtrat erhält man Glycuronsäure-Lacton. Man erhitzt nach KÜLZ und nach THIERFELDER am besten mit Wasser im Dampftopfe.

Glycuronsäure ist weiter aus Urochloralsäure, welche nach Fütterung mit Chloral im Hundeharn auftritt, von v. MERING (113) neben Trichloräthylalkohol gewonnen.

Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, ist syrupförmig, krystallisirt vielleicht in Nadeln.

Glycuronsäure-Lacton oder Anhydrid, $C_6H_8O_6$.

Bis 5 Millim. lange, glänzende Krystalle (115), welche lichtbeständig, sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich sind, sich aber doch mit Alkohol nicht ausfällen lassen. Schmp. 167° (113), s. a. (116).

Glycuronsäure ist rechtsdrehend, $(\alpha)_D = +19{\cdot}2$ bis 19·4° (112). Birotation ist nicht vorhanden. Sie reducirt alkalische Kupfer-, Silber- und Wismuthlösungen fast im Verhältnisse der Dextrose (112), sie entfärbt Indigo etc.

Salpetersäure bildet Zuckersäure.

Brom oxydirt Glycuronsäure zu Zuckersäure (117).

Chromsaures Kalium und Schwefelsäure geben nach FLÜCKIGER beim Destilliren Aceton (121).

Natriumamalgam reducirt (vielleicht zu Glyconsäure).

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure liefert Glycuronsäure neben Huminsubstanz keine Lävulinsäure, aber eine krystallisirte Säure, $C_5H_6O_3$, welche bei 197° schmilzt, und welche FEHLING'sche Lösung reducirt (112).

Alkalien wirken zersetzend.

Kaliumsalz, $C_6H_9O_7K$. Aus dem Bariumsalze mit schwefelsaurem Kalium zu erhalten. Nadeln (112). Rechtsdrehend, $(\alpha)_D = 21{\cdot}3-21{\cdot}8°$.

Natriumsalz krystallisirt.

Baryumsalz, $(C_6H_9O_7)Ba$. Amorphes, lockeres Pulver (114, 112). Ein basisches Baryumsalz wird mit Barytwasser feinflockig niedergeschlagen.

Bleisalz ist krystallisirt.

Glycuronsäure-Phenylhydrazin (112) entsteht beim Erwärmen von Glycuronsäure oder besser deren Kaliumsalz mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium. Hellgelbe, amorphe Masse vom Schmp. 114—115°, in welche auf 1 Mol. Glycuronsäure $2\frac{1}{2}$ Mol. Phenylhydrazin eingetreten sind.

Glycuronsäure-Benzoat (112). Benzoylchlorid und Natronlauge geben einen zähen Niederschlag.

Gepaarte Verbindungen der Glycuronsäure, aus welchen letztere durch Hydrolyse entsteht.

a) Trichloräthyl-Glycuronsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$.

Urochloralsäure. Nach Eingabe von Chloralhydrat fanden v. MERING und MUSCULUS (118) im Harne der Betreffenden eine stark linksdrehende Säure, welche FEHLING'sche Lösung reducirt, und welcher zuerst die Formel $C_7H_{12}Cl_2O_6$ beigelegt wurde.

KÜLZ (119, 120) stellte die Säure aus dem Harne von mit Chloral gefütterten Hunden her, untersuchte sie genau und gab ihr die Formel $C_8H_{13}Cl_3O_7$; v. MERING (113) endlich stellte die Formel $C_8H_{11}Cl_3O_7$ auf, welche am besten zu derjenigen der Zersetzungsprodukte stimmt. S. ferner FALCK, BORNTRÄGER, STEINAUER [Citate s. (119)].

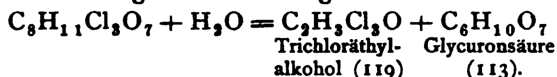
Man bringt Hunden von 40 Kilo Gewicht 20—25 Grm. Chloralhydrat bei, sammelt den innerhalb von 15 bis 20 Stunden ausgeschiedenen Harn und dampft letzteren zum Syrup ein. Man schüttelt mit Aether, Alkohol und Schwefelsäure aus, destillirt den Schütteläther ab, neutralisirt den Rückstand mit Barytwasser und fällt die Urochloralsäure mit Bleizucker und Bleiessig aus. Man zersetzt die Bleisalze mit Schwefelwasserstoff und stellt erst das Baryumsalz in Lösung und hieraus mit Alkalisulfat die Alkalisalze her, welche man aus alkoholischer Lösung mit Aether krystallinisch erhält.

Aus dem Baryumsalze erhält man mit Schwefelsäure die freie Säure und diese aus ätherischer Lösung in Krystallen (120).

Urochloralsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$. Schön weisse, krystallinische Masse, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Schmp. 142°. Linksdrehend.

Salpetersäure oxydirt zu Ameisensäure, Oxalsäure, Kohlensäure.

Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure spalten hydrolytisch nach folgender Gleichung:



$$C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = C_2H_3Cl_3O + C_6H_{10}O_7$$

Trichloräthylalkohol (119) — Glycuronsäure (113).

Kaliumsalz, $C_8H_{10}Cl_3O_7 \cdot K$ [Külz (119) gab die Formel $C_8H_{12}Cl_3O_7K$]. Lange, weisse Nadeln, bei 110° getrocknet wasserfrei.

Natriumsalz, $C_8H_{10}Cl_3O_7 \cdot Na$ (119). Schneeweisse Blättchen oder grosse Krystalle. Linksdrehend, $(\alpha)_D = -65{\cdot}2°$ in ca. 1 proc. Lösung. Die Concentration der Lösungen scheint ohne Einfluss zu sein. Das Salz wirkt nicht hypnotisch.

Baryumsalz. Schwerer als die Alkalisalze löslich, nicht deutlich krystallinisch.

Calcium-, Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Kupfersalze krystallisiren nicht oder schwer.

b) Trichlorbutyl-Glycuronsäure (119, 113), $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$.

Urobutylchloralsäure. Im Harn von Hunden nach Gaben von Butylchloral, analog der Urochloralsäure, wie letztere zu erhalten. Syrup, schwer krystallisirend (120). Reducirt nicht Fehling'sche Lösung.

Kaliumsalz, $C_{10}H_{14}Cl_3O_7 \cdot K$. Weisse Nadeln.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt die Urobutylchloralsäure zu Trichlorbutylalkohol und Glycuronsäure.

c) Trimethylcarbinol-Glycuronsäure, $C_{10}H_{18}O_7$, tritt im Harn nach Gabe von Trimethylcarbinol (tertiärem Butylalkohol) auf und wird als Kaliumsalz gewonnen (122).

Kaliumsalz, $C_{10}H_{17}O_7K$. Weisse Krystallnadeln. Dreht links, reducirt Fehling'sche Lösung erst nach dem Kochen mit verdünnter Säure.

d) Dimethyl-Aethylcarbinol-Glycuronsäure, $C_{11}H_{20}O_7$. Tritt nach Gabe von tertiärem Amyl-

alkohol (Dimethyl-Aethyl-Carbinol, Amylenhydrat) an Kaninchen auf (122).

Kaliumsalz, $C_{11}H_{19}O_7K$, analog dem obigen Salze.

e) Campho-Glycuronsäure, $C_{16}H_{24}O_8$ (s. Handwörterb. II, pag. 462; IV, pag. 602) (123, 114).

Nach Camphergenuss im Harn auftretend, zerfällt hydrolytisch zu Campherol und Glycuronsäure. Linksdrehend. Modifikationen α und β.

Baryumsalze, $C_{16}H_{22}O_8 \cdot Ba + 2H_2O$, amorph und nur einzeln krystallisirt.

Silbersalze, $C_{16}H_{23}O_8 \cdot Ag$. Nädelchen mit Krystallwasser. Andere Salze sind amorph.

Salpetersäure liefert Camphersäure, ferner Ameisensäure etc.

Neben obigen Säuren tritt noch eine stickstoffhaltige Säure, wahrscheinlich Uramidocamphoglycuronsäure auf.

f) Orthonitrobenzyl-Glycuronsäure, $C_{13}H_{15}NO_9$. Uronitrotoluolsäure.

Nach Eingabe von flüssigem Orthonitrotoluol tritt nach JAFFÉ (124) neben etwas Orthonitrobenzoesäure im Harn eine Verbindung von Harnstoff und Uronitrotoluolsäure auf.

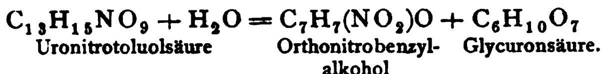
Man dampft den betreffenden Harn ab und stellt ein alkoholisches Extrakt her, welches nach dem Abdampfen von anderen Stoffen mittelst Aether befreit wird; allmählich scheiden sich lange Nadeln von

Harnstoff-Uronitrotoluolsäure, $C_{13}H_{15}NO_9 + CH_4N_2O$, ab. Diese schmelzen bei 148—149°, röthen Lackmus, reduciren alkalische Kupfer-, Wismuth- und Silberlösung und sind linksdrehend.

Mit Basen behandelt, scheidet diese Säure Harnstoff ab und bildet Salze der

Uronitrotoluolsäure, $C_{13}H_{15}NO_9$. Diese ist aus dem Baryumsalz abgeschieden eine asbestartige Masse,

welche links dreht und reducirend wirkt. Mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie nach folgender Gleichung:



$$C_{13}H_{15}NO_9 + H_2O = C_7H_7(NO_2)O + C_6H_{10}O_7$$

Uronitrotoluolsäure — Orthonitrobenzylalkohol — Glycuronsäure.

g) Chinäthonsäure, $C_{14}H_{18}O_9$ (125). Nach Gabe von Phenetol (Phenyl-Aethylester) wird obige Säure im Harn abgesondert. Weisse, krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Linksdrehend, $(\alpha)_D$ = ca. — 63°.

Mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung ein, wahrscheinlich unter Bildung von Glycuronsäure.

Kaliumsalz, gut krystallisirt.

Silbersalz, $C_{14}H_{17}O_9 \cdot Ag$, aus dem Kaliumsalz mit Silbernitrat erhalten.

Nach Gabe von Anisol soll ähnliches abgeschieden werden.

h) Euxanthinsäure, $C_{19}H_{16}O_{10}$, Euxanthon-Glycuronsäure. Wie oben angeführt, ist die aus dem von Indien kommenden Farbstoff Purree gewonnene Euxanthinsäure (s. Handwörterbuch IV, pag. 15) ein Glycuronsäurederivat des Euxanthons, $C_{13}H_8O_4$, und wird sie hydrolytisch in ihre Bestandtheile zerlegt. Wie E. Külz (131) gefunden, wird Euxanthinsäure von Hunden und Kaninchen im Harn abgeschieden, wenn diesen Thieren Euxanthon eingegeben war.

Nach Gabe von mancherlei anderen Stoffen ist ebenfalls das Auftreten linksdrehender Stoffe im Harn beobachtet worden (s. z. B. die Zusammenstellungen (126, 122). Freilich sind zuweilen als Hauptprodukte schwefelhaltige Substanzen wie Phenolsulfonsäuren, Phenylmercaptursäure etc. gefunden, doch sind daneben oder in Verbindung mit letzteren meist andere, reducirende Eigenschaft besitzende Körper gegenwärtig, welche die Ebene des polarisirten Lichtes links drehen,

und der Glycuronsäure angehören, und aus welchen z. Thl. letztere abgespalten ist.

Hierher gehören Chloroform, Trichloräthylalkohol, Dichloraceton, Acetylaceton (Acetessigketon) (127), Pinakon, Benzol, Brombenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol (128), Nitrobenzol, Anilin, Azobenzol, Hydrazobenzol, Xylol, Cumol, Phenol, Chlorphenol, Orthonitrophenol, Paranitrophenol, Hydrochinon, Resorcin, Acetophenon (127), Thymol, Menthol (129), Orthonitrophenylpropiolsäure, Indol (130), Borneol, Terpentinöl, Morphium, Kairin, zu welchen also die oben genannten Stoffe, nämlich Chloral, Butylchloral, Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Campher, Orthonitrotoluol, Phenetol, Anisol und wahrscheinlich noch viele andere Stoffe kommen.

Literatur
zum ersten Theil.

A. Kohlenhydrate im Allgemeinen. a) Lehr- und Handbücher: 1) R. Sachsse, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate u. Proteïnsubstanzen. Leipzig 1877. 2) E. v. Lippmann, Die Zuckerarten und ihre Derivate. Braunschweig 1882. 3) R. Frühling u. J. Schulz, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen. 3. Aufl. Braunschweig 1885. 4) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig 1879. 5) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem., 7. Bd., 1. Abth., 4. Aufl. Heidelberg 1862 m. Suppl., 1868. 6) F. Beilstein, Handb. d. organischen Chemie. 2. Aufl. Hamburg u. Leipzig. 7) v. Fehling-Hell, Handwörterbuch der Chemie. 8) A. Wurtz, Dictionnaire de Chimie pure et appliquée mit Supplement. 9) J. Sachs, Vorlesungen üb. Pflanzenphysiologie. Leipz. 1882. 10) J. Reinke, Lehrbuch der allgemeinen Botanik. Berlin 1880. — b) Periodisch erscheinende specielle Uebersichten. Ausser den allgemeinen Jahresberichten s. bes. Stammer's Jahresber. d. Zuckerfabrikation u. ferner v. Lippmann's halbjährlich erscheinende Berichte in d. Dtschen. Zuckerindustrie. Einzelcitate: 10a) C. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 30 (1844). 11) Sachs, s. Cit. 9, pag. 376. 12) Reinke, s. Cit. 10, pag. 472. 13) E. Erlenmeyer, Ber. d. d. ch. Ges. 10, pag. 634. 14) A. Baeyer, Ber. 3, pag. 68. 15) A. Wurtz, Ber. 5, pag. 534. 16) J. Reinke, Ber. 14, pag. 2148. 17) Mori, Jahresber.

Chem. 1882, pag. 1143. 18) ARTH. MEYER, Botan. Zeit. 1886, No. 5—8. Separ.-Abdr., pag. 12. 19) A. GIRARD, Ber. 17, Ref. pag. 17, 609. 19a) BALLO, Ber. 17, pag. 6. 20) C. NÄGELI, Die Stärkekörner s. Pflanzenphysiologische Untersuchungen von NÄGELI u. CRAMER. Monographie. Zürich 1858, z. B. Taf. 20. 21) R. FITTIG, Ueber die Constitution der sogen. Kohlenhydrate. Festschrift. Tübingen 1871. 21a) v. LIPPMANN, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenz.-Ind. d. deutsch. R., 37. Bd., pag. 388. 22) H. KILIANI, Ber. 18, pag. 3066; 19, pag. 221, 1914. 23) EMMERLING u. WAGNER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 204, pag. 27. 24) ZINCKE u. THÖRNER, Ber. 13, pag. 641. 25) B. TOLLENS, Ber. 16, pag. 921; COLLEY, Compt. rend. 70, pag. 403. 26) PFEIFFER u. TOLLENS, Ann. Chem. 210, pag. 285; HÖNIG u. ROSENFELD, Ber. 12, pag. 45; s. a. viele ältere Angaben. 27) MUSCULUS u. MEYER, Bull. soc. chim. (2) 35, pag. 370. 28) NÄGELI, Ann. Chem. 173, pag. 223; DIECK u. TOLLENS, Ann. Chem. 198, pag. 247. 29) SCHEIBLER, Ber. 18, pag. 646. 30) MMICHAEL, Ber. 14, pag. 2101. 31) VAN T'HOFF, La chimie dans l'espace. Rotterdam 1875; Die Lagerung der Atome im Raum. Deutsch von HERRMANN. Braunschweig 1877. 32) LEBEL, Bull. Soc. chim. (2) 22, pag. 337. 33) LÖWIG, Journ. f. pr. Chem. 83, pag. 135. 34) BRUNNER, Ber. 3, pag. 974. 35) LIEBERMANN, Ber. 10, pag. 2095; VALENTE, Jahresber. Ch. 1880, pag. 1017; s. auch GMELIN-K,RAUT, Handb. 7, pag. 742. 36) RENARD, Ann. de Chimie et de Physique (5) 17, pag. 311, 324, 331; HENNINGER, Ber. 8, pag. 1345; 9, pag. 449. 37) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 833, 1092. 37a) GRIMAUX, Compt. rend. 104, pag. 1276; cit. nach Ber. 20, Ref. pag. 366. 38) BUTLEROW, Ann. Chem. Pharm. 120, pag. 295. 39) TOLLENS, Ber. 15, pag. 1629; 16, pag. 1917; Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 29, pag. 355. 40) LÖW, Journ. pr. Ch. (2) 33, pag. 321; 34, pag. 51. 41) WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 707, 2135. 41a) MAQUENNE, Bull. soc. chim. (2) 37, pag. 298. 42) CARIUS, Ann. Chem. Pharm. 136, pag. 323. 42a) THÉNARD, Compt. rend. 78, pag. 219. 43) RENARD, Ber. 14, pag. 1206. 43a) BERTHELOT, Essai de mécanique chimique 2, pag. 379. 44) ROSENSTIEHL, Compt. rend. 54, pag. 178; Zeitschr. f. Chem. 1862, pag. 279. 44a) COLLEY u. VACHOWITCH, Bull. Soc. chim. (2) 34, pag. 326. 45) v. WACHTEL, KOHLRAUSCH's Organ des Centralvereins für Rübenz.-Ind. in d. Oesterr.-Ung. Monarchie 15, pag. 340; s. auch v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 203. 46) DEMOLE, Bull. Soc. chim. (2) 32, pag. 490; s. dagegen BERTHELOT, ebend. 34, pag. 82. 47) MUSCULUS, Bull. soc. chim. (2) 18, pag. 67; MUSCULUS u. MEYER, ebend. 35, pag. 368; HÖNIG u. SCHUBERT, Ber. 18, Ref. pag. 614; 19, Ref. pag. 748. 48) GAUTIER, Bull. soc. chim. (2) 22, pag. 145; Ber. 7, pag. 1549. 49) LANDOLT, Opt. Dreh.-Verm., pag. 162, 167; TOLLENS, Ber. 9, pag. 1531; 10, pag. 1403. 50) HÖLZER, Ber. 15, pag. 1937, woselbst andere Citate; J. DE MONTGOLFIER, Bull. Soc. chim. (2) 22, pag. 489; s. LANDOLT, opt. Dreh.-Verm., pag. 43. 51) KRECKE, Journ. pr. Ch. (2) 5, pag. 6. 52) TH. THOMSEN, Ber. 13, pag. 2169; 14, pag. 29, 134, 807 u. s. w. 53) LANDOLT, Ber. 14, pag. 296, 1048. 54) FRANKLAND, Phil.

Magazine (4) 32, pag. 186. 55) v. RECHENBERG, Journ. pr. Ch. (2) 22, pag. 1, 226. 56) STOHMANN, Journ. pr. Chem. (2) 19, pag. 115; 31, pag. 273. 57) BERTHELOT u. VIEILLE, Bull. Soc. chim. (2) 43, pag. 262; Ber. 18, Ref. pag. 44; 19, Ref. pag. 477. 57a) Dieselb., Bull. Soc. chim. (2) 47, pag. 869; Ann. chim. phys. (6) 6, pag. 546; 10, pag. 455. 58) STOHMANN, Cit. 56, pag. 291. 58a) DANILEWSKY, Ber. 19, pag. 265; daselbst nach PFLÜGER's Arch. f. Phys. 36, pag. 230. 59) RECHENBERG, Journ. pr. Ch. (2) 22, pag. 223. — B. Dextrose. 60) BUIGNET, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 233; FRESENIUS, Ann. Chem. Pharm. 101, pag. 219; BEYER, Landw. Vers.-Stat. 7, s. a. SACHSSE, Farbstoffe, Kohlenhydrate etc., pag. 194. 61) F. MACH, Jahresber. d. Chem. 1869, pag. 892; DINGLER's polyt. Journ. 233, pag. 167. 62) GIRARD, Ber. 17, Ref. pag. 17. 63) NEUBAUER, FRESENIUS' Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, pag. 39. 64) GORUP-BESANEZ, Ber. 4, pag. 906. 65) WILSON, Ber. 9, pag. 1835; Jahresber. f. Ch. 1878, pag. 952; BOUSSINGAULT, Compt. rend. 83, pag. 978. 66) HERRMANN u. TOLLENS, Ann. Chem. 230, pag. 50. 67) SIEBEN, Zeitschr. d. Vereins für d. Rübenzucker-Industrie d. deutsch. Reichs 34, pag. 837, 866; Centralbl. f. Agricultur-Chemie 1885, pag. 134. 68) HOPPE-SEYLER, Physiolog. Chemie. Berlin 1881, pag. 430. 69) FISCHER u. BÖDECKER, Ann. Chem. Pharm. 117, pag. 111. 70) DE BARY, HOPPE-SEYLER's Medic.-chem. Unters., pag. 72. 71) HOPPE-SEYLER, Handb. d. phys. chem. Analyse 1883, pag. 301. 72) WEHMER, Inaugural-Dissert. Göttingen 1886, pag. 40. 73) WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 707. 74) SEEGEN u. KRATZSCHMER, PFLÜGER's Arch. f. Physiologie 22, pag. 206. 75) ROCHLEDER, Journ. pr. Chem. 71, pag. 414; 72, pag. 387. 76) SCHMIDT, Ann. Chem. 119, pag. 92; HESSE, ebend. 176, pag. 114. 77) SCHMIDT, Ann. Chem. 119, pag. 97; HESSE, ebend. 176, pag. 112. 78) v. LIPPMANN, Ber. 12, pag. 1648. 79) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Ann. Chem. 87, pag. 186; ZWENGER, ebend. 90, pag. 76. 80) HLASIWETZ u. GRABOWSKI, Ann. Chem. Pharm. 141, pag. 329. 81) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. 7, pag. 608. 82) LIEBERMANN, Ber. 18, pag. 1974. 83) WEHMER, s. Cit. 72, pag. 30; Derselbe u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 708. 84) KAYSER, Ber. 17, pag. 2232. 85) ROCHLEDER u. L. MEYER, Journ. f. pr. Chem. 74, pag. 4. 86) STENHOUSE, Ann. Chem. 98, pag. 171. 87) ROCHLEDER, Wien. Akad. Ber. 48, pag. 236. 87a) STENHOUSE, Ann. Chem. 91, pag. 256. 88) KAYSER, Ber. 18, pag. 3424. 89) HLASIWETZ, Journ. pr. Ch. 65, pag 419. 90) HESSE, Ann. Chem. 176, pag. 114; 192, pag. 173. 91) BERTAGNINI, Ann. Chem. 92, pag. 110. 92) KOSMANN, Journ. de Pharm. (3) 38, pag. 81. 93) OVERBECK, Arch. der Pharm. (2) 77, pag. 135. 94) BOLLEY, Ann. Chem. 91, pag. 120; ROCHLEDER, Journ. pr. Ch. 85, pag. 283. 95) SPIRGATIS, Ann. Chem. 116, pag. 305. 96) ZWENGER u. KIND, Ann. Chem. 118, pag. 149. 97) ROCHLEDER u. KAWALIER, Journ. pr. Ch. 74, pag. 9. 98) STRECKER, Ann. Chem. Pharm. 90, pag. 342. 99) ROCHLEDER u. KAWALIER, Journ. pr. Chem. 74, pag. 36, s. auch pag. 399. 100) SACHSSE, Farbst. u. Kohlenh., pag. 188. 101) SCHIFF, Ann. Chem. 170, pag. 74. 102) WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19,

pag. 707. 103) Böttinger, Ber. 14, pag. 1599. 104) Ders., Ann. Chem. 202, pag. 283. 105) Etti, Ber. 14, pag. 1826. 106) Buignet, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 282, 289. 107) Brunner u. Chuard, Ber. 19, pag. 595. 108) Report on Sorghum and Cornstalks. Department of Agriculture. Special Report No. 38. Washington 1881. S. auch Centralblatt f. Agriculturchemie 1880, pag. 344. 109) Schwarz, Dingl. polyt. Journ. 205, pag. 427. 110) Neubauer, Fres. Zeitschr. 15, pag. 192. 111) Soxhlet, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 242. 112) Worm-Müller, Journ. pr. Chem. (2) 26, pag. 83; Otto, ebend., pag. 87. 113) Soxhlet, Reform u. Zukunft der Stärkezucker-Fabrikation. Separ. Abdr. aus Ztschr. f. Spiritus-Industrie 1884, No. 11. 114) S. die ältere Liter. Gmelin-Kraut, Cit. 5, pag. 737, 744; Sachsse, Chem. Centralbl. 1877, pag. 732. 115) Salomon, Journ. pr. Chem. (2) 28, pag. 85. 116) Allihn, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 94. 117) Seyberlich u. Trampedach, Ber. 20, Ref. pag. 863. 118) Mohr, Fres. Ztschr. 12, pag. 296. 119) Hesse, Ann. Ch. 176, pag. 110. 120) Tollens, Ber. 9, pag. 487, 1531. 121) Soxhlet, Ber. 15, pag. 748, 1098. 122) Behr, Ber. 15, pag. 1104; 16, pag. 985. 123) J. Boussingault, Ann. chim. phys. (4) 26, pag. 362. 124) Scheibler, Jahresber. f. Zuckerfabrikation von Scheibler u. Stammer 1861/62, pag. 194. 125) Hesse, Ann. Chem. 176, pag. 103. 126) Anthon, Dingl. Journ. 168, pag. 456; 151, pag. 213. 127) Mategczek, Ver. Zeitschr. 25, pag. 885. 128) Soxhlet, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 250. 129) Tollens, Ber. 9, pag. 488. 130) Hesse, Ann. Chem. 176, pag. 106, 108, 109. 131) v. Lippmann. Zuckerarten, pag. 12. 132) Halse u. Steiner, Stammer's Jahresber, f. Zuckerfabrikation 1877, pag. 172. 133) Tollens, Ber. 9, pag. 1534, 134) Behr, Ber. 15, pag. 1106. 134a) Herzfeld u. Schmidt, Deutsche Zuckerindustrie 1887, pag. 579. 135) Sachsse, Ber. 4. pag. 836. 136) Salomon, Ber. 14, pag. 2710. 137) Biot, Ann. chim. phys. (2) 4, pag. 90. 138) v. Lippmann, Zuckerarten, pag. 15; Landolt, opt. Dreh.-Verm., pag. 211. 139) Tollens, Ber. 9. pag. 487, 1531; bes. 17, pag. 2234. 140) Dubrunfaut, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 104; Hesse, Ann. Chem.-Pharm. 176, pag. 113; Schmidt, Ebendas. 119, pag. 92. 141) Horsin-Deon, Bull. Soc. chim. (2) 32, pag. 123. 142) Hesse, Ann. Chem. 192, pag. 172. 143) Degener, Ver. Zeitschr. 36, pag. 345 (1886). 144) Gélis, Ann. chim. phys. (3) 52, pag. 386; 65, pag. 496; Graham, ebend. 65, pag. 190. 145) Peligot, Ann. chim. phys. (2) 67, pag. 172; Völckel, Ann. Chem. Pharm. 75, pag. 59; 85, pag. 74; Pohl, Journ. pr. Chem. 82, pag. 148. 146) Reichenbach, Ann. Chem. Pharm. 49, pag. 3; Völckel, Pohl, s. Cit. 145. 147) Schiff, Ber. 20, pag. 540. 148) Thénard, Compt. rend. 52, pag. 795. 149) Munk, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 357. 150) Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 123, pag. 136; Dewar, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 413; Bouchardat, Bull. Soc. chim. (2) 16, pag. 38; Kruseman, Over de betrekkingen tusschen Levulose en Manniet. Haarlem 1876, pag. 38; Ber. 9, pag. 1465. 151) Scheibler, Ber. 16, pag. 3010. 152) Peligot. Ann. Chim. phys. (2) 67, pag. 170.

153) MUSCULUS u. ARTH. MEYER, Ber. 14, pag. 850. 154) HÖNIG u. SCHUBERT, Ber. 19, Ref. pag. 748. 155) MALAGUTI, Ann. chim. phys. (2) 59, pag. 407; TOLLENS, v. GROTE u. KEHRER, Ann. Chem. 206, pag. 207, woselbst andere Citate; CONRAD und GUTHZEIT, Ber. 19, pag. 2569 ff. 156) GAUTIER, Ber. 7, pag. 1549. 157) EMMERLING u. LOGES, Ber. 14, pag. 1005; 16, pag. 838. 157a) HENRY, Ber. 14, pag. 2272; BREUER u. ZINCKE, Ber. 13, pag. 638. 158) ROCHLEDER u. KAWALIER, Journ. pr. Chem. 94, pag. 403. 159) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 346. 160) KILIANI, Ber. 15, pag. 700. 161) NENCKI u. SIEBER, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 498. 162) ROCHLEDER u. KAWALIER, Journ. pr. Chem. 72, pag. 403. 163) PELIGOT, Ann. Chem. Pharm. 30, pag. 75. 164) MULDER, Ann. Chem. Pharm. 36, pag. 260. 165) REICHARDT, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 404. 166) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 22. 167) KILIANI, Ber. 15, pag. 2960. 168) NENCKI u. SIEBER, Journ. pr. Chem. (2) 26, pag. 4. 168a) POGGIALE, Compt. rend. 42, pag. 198. 169) GAUTIER, Bull. Soc. chim. (2) 31, pag. 530; Ber. 13, pag. 1140. 170) SCHOONBRODT, Compt. rend. 52, pag. 1071. 171) PELIGOT, Ber. 13, pag. 196, 1364. 171a) TANRET, Ber. 18, pag. 500; Bull. Soc. chim. (2) 44, pag. 102. 172) SCHEIBLER, Ber. 13, pag. 2212. 172a) LABORDE, Jahresber. d. Chem. 1874, pag. 883. 173) KILIANI, Ber. 15, pag. 701; TOLLENS, Centralbl. f. Agriculturchemie 1882, pag. 705. 173a) SCHEIBLER, Ber. 16, pag. 2434. 174) CUISINIER, v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 25. 174a) THÉNARD, Compt. rend. 52, pag. 444. 175) RENARD, Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 289. 175a) SCHIFF, Ann. Chem. 140, pag. 123; SOROKIN, Ber. 19, pag. 298. 176) LIEBIG, Ann. Chem. Pharm. 113, pag. 1; HEINTZ, POGG. Ann. 51, pag. 183. 177) HORNEMANN, Journ. pr. Chem. 89, pag. 304. 178) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 172. 179) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. 155, pag. 122; 156, pag. 253. 180) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 182; Ders. u. KLEEMANN, Ber. 17, pag. 1298. 181) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 335, 358. 182) LIEBEN, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, pag. 228; HERRMANN u. TOLLENS, Ber. 18, pag. 1335. 183) MILLON, Compt. rend. 21, pag. 828. 184) TOLLENS, Ber. 16, pag. 921. 184a) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver., 37. Bd., pag. 337. 185) HABERMANN u. HÖNIG, Ber. 15, pag. 2624. 186) PFLÜGER's Arch. d. Physiol. 22, pag. 325; Ber. 13, pag. 2096, 2442. 186a) HERZFELD u. BRUHNS, Zeitschr. d. Ver. 36, pag. 110. 187) REICHARDT, Ann. Chem. 127, pag. 297. 188) FELSKO, Ann. Chem. 149, pag. 356. 189) BEYER, Ann. Chem. Pharm. 131, pag. 353. 190) CLAUS, Ann. Chem. Pharm. 147, pag. 115. 191) SMOLKA, Ber. 20, pag. 167. 191a) BOUTROUX, Compt. rend. 102, pag. 927. 192) HÖNIG u. ROSENFELD, Ber. 10, pag. 871. 192a) BROWN, Chem. News 25, pag. 249; cit. nach Zeitschr. d. Ver. 23, pag. 54; BERTHELOT, Compt. rend. 87, pag. 949. 193) BRENDECKE, Arch. d. Pharm. (2) 29, pag. 84. 194) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 45. 195) PELIGOT, Journ. pr. Chem. 15, pag. 105. 196) SOUBEYRAN, Journ. d. Pharm. (3) 1, pag. 469. 197) DUBRUNFAUT, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 169.

198) FRANCHIMONT, Ber. 12, pag. 1939. 199) STEIN, Ann. Chem. 30, pag. 84. 200) RUBNER, Ber. 18, Ref. pag. 480; SCHMIDT, Ann. Chem. 119, pag. 101. 201) WORM-MÜLLER u. HAGEN, PFLÜGER's Arch. 22, pag. 325. 202) FILETI, Ber. 8, pag. 441. 203) SALKOWSKI, Ber. 12, pag. 704. 204) CLAËSSON (KLASON), Journ. pr. Ch. (2) 20, pag. 1, 18. 205) CAREY-LEA, Bull. Soc. chim. (2) 10, pag. 415. 206) AMATO, Ber. 4, pag. 413. 207) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 60, pag. 93; Chimie organ. fondée sur la synthèse 2, pag. 289. 208) SCHÜTZENBERGER u. NAUDIN, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 107, 204. 209) LIEBERMANN u. HÖRMANN, Ber. 11, pag. 1619. 210) HERZFELD, Ber. 13, pag. 265. 211) DEMOLE, Ber. 12, pag. 1936. 212) BERTHELOT, s. u. a. Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 74; GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 764; v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 40. 213) COLLEY, Compt. rend. 70, pag. 401. 214) Ders., Compt. rend. 76, pag. 436. 215) MICHAEL, Ber. 12, pag. 2260. 216) Ders., Ber. 15, pag. 1922. 217) Ders., Ber. 14, pag. 2097. 218) Ders., Compt. rend. 89, pag. 355. 219) E. FISCHER, Ber. 17, pag. 579. 220) Ders., Ber. 20, pag. 824. 221) Ders., Ber. 19, pag. 1920. 222) GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 281, 2205. 223) HINSBERG, Ber. 20, pag. 495. 224) PELIGOT, Journ. pr. Chem. 15, pag. 88; BRUNNER u. A. 225) PASTEUR, Ann. chim. phys. (3) 31, pag. 92. 226) ERDMANN u. LEHMANN, Journ. pr. Chem. 13, pag. 111. 227) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag 45. 228) STÄDELER, Chem. Centralbl. 1854, pag. 930. 229) HÖNIG u. ROSENFELD, Ber. 10, pag. 872; STENHOUSE, Ann. Chem. Pharm. 129, pag. 286. 230) WACHTEL, Organ d. Ver. 15, pag. 340 (1877). 231) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 47. 232) KILIANI, Ber. 19, pag. 767, 1128. 232a) SCHÜTZENBERGER, Bull. Soc. chim. (2) 36, pag. 144. 233) TROMMER, Ann. Chem. Pharm. 39, pag. 361. 234) FEHLING, Ann. Chem. Pharm. 72, pag. 106. 235) BARRESWILL (Rapport von PELIGOT), Journ. de Pharm. (3) 6, pag. 301. 236) KRAUSE u. SÄDELER, Chem. Centralbl. 1854, pag. 936; RODEWALD u. TOLLENS, Journ. f. Landw. 27, pag. 458; SOXHLET, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 229. 237) WORM-MÜLLER u. HAGEN, PFL. Arch. 23, pag. 221. 238) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 50. 239) SOLDAINI, Ber. 9, pag. 1126. 240) PAVY, Zeitschr. d. Ver. 29, pag. 392 (1879). 241) BARFOED, Lehrb. d. qual. organ. Anal. Kopenhagen 1881, pag. 221, Anm. 242) BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 70, pag. 432; s. auch v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 51. 243) NYLANDER, Ber. 17, Ref. pag. 232. 244) BRÜCKE, FRES. Zeitschr. 15, pag. 100. 245) KNAPP, Ann. Chem. 154, pag. 252. 246) SACHSSE, Farbstoffe, Kohlenhydrate, pag. 213. 247) LÖWENTHAL, Journ. pr. Chem. 73, pag. 71. 247a) MALY's Jahresber. f. Thierchemie an vielen Stellen. 248) TOLLENS, Ber. 15, pag. 1635. 248a) SEEGEN, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1872, No. 5; citirt nach SEEGEN, Studien über den Stoffwechsel im Thierkörper. Berlin 1887, pag. 349. 249) Jahresber. d. Zuckerfabr. von SCHEIBLER u. STAMMER 1861/62, pag. 220. 250) CAMPANI, Ber. 4, pag. 415. 251) C. D. BRAUN, FRES. Zeitschr. 4, pag. 185. 252) PENZOLD u. FISCHER, Ber. 16, pag. 657. 253) IHL, Chemiker-Zeit. 9, pag. 231;

Ber. 18, Ref. pag. 128. 254) MOLISCH, Ber. 19, Ref. pag. 746; Monatsh. f. Chem. 7, pag. 198; FRES. Zeitschr. f. anal. Chem. 26, pag. 369, 402. 254a) SEEGEN, FRES. Zeitschr. 26, pag. 402. 254b) MOLISCH, Chem.-Zeit. 11, 1887 Rep., pag. 52. 255) LANDOLT, Opt. Dreh.-Verm., pag. 182. 256) VENTZKE, Journ. f. pr. Ch. 25, pag. 80. 256a) SEEGEN, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1884, No. 43, citirt nach SEEGEN, Studien über den Stoffwechsel. Berlin 1887, pag. 585. 257) BÖDECKER, Jahresber. d. Ch. 1855, pag. 818. 257a) WORM-MÜLLER, Jahresber. d. Ch. 1884, pag. 1650. 258) RODEWALD u. TOLLENS, Cit. 236, pag. 476. 258a) HOPPE-SEYLER, VIRCH. Arch. f. path. Anat. 11, pag. 547; Physiol. chem. Anal., 3. Aufl., pag. 283. 259) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 54. 260) SCHIFF, Ann. Chem. Pharm. 104, pag. 330. 261) MÄRCKER, Chem. Centralbl. 1878, pag. 584. 262) ALLIHN, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 55. 263) KÜHN, Journ. f. Landwirthsch. 1877, pag. 45; E. v. WOLFF, Anleitung z. Unters. landw. wicht. Stoffe, 3. Aufl., Berlin 1875, pag. 199. 264) SOXHLET, Cit. 236, pag. 227. 265) KRUIS, Centralbl. f. Agr.-Ch. 1885, pag. 565; daselbst nach Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen. 265a) LAGRANGE, Jahresber. d. Zuckerfabrik. 8, pag. 251. 266) F. MEYER, Ber. 17, Ref. pag. 240. 267) MUNK, Ber. 20, Ref. pag. 20. 268) BASWITZ, Ber. 11, pag. 1445. 269) WICKE, Ann. Chem. Pharm. 96, pag. 90. 270) BENCE-JONES, Journ. pr. Chem. 85, pag. 246. 271) FRÜHLING u. SCHULZ, Cit. A. 3, pag. 94. 272) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 59. 273) ALLIHN, Cit. 62, pag. 63. 274) SOXHLET, Cit. 236, pag. 312. 275) STAHLSCHMIDT, Ber. 1, pag. 141. 276) GENTELE, DINGL. polyt. Journ. 152, pag. 68, 139; STAMMER, DINGL. 158, pag. 40. 277) SOSTMANN, Zeitschr. d. Ver. 22, pag. 170. 278) HEHNER, FRES. Zeitschr. 19, pag. 487. 279) RISCHBIETH u. TOLLENS, Ann. Ch. 232, pag. 196, 201. 280) DRAGENDORFF, Anleit. z. quant. Anal. v. Pflanzenstoffen. Göttingen 1882, pag. 222. 281) GAYON, Bull. Soc. chim. (2) 31, pag. 139. — C. Lävulose und Invertzucker. 282) DRAGENDORFF, Materialien zu einer Monographie des Inulins; KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 162; KRUSEMAN, Over de Betrekkingen tusschen Levulose en Manniet. Haarlem. 282a) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 903. 282b) KILIANI, Ber. 14, pag. 2530. 283) HÄDICKE u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 308. 284) v. LIPPMANN, Ber. 14, pag. 1509. 285) REIDEMEISTER, Chem. Centralbl. 1880, pag. 808. 286) RICHE u. REMONT, Journ. de Pharm. (5) 2, pag. 291. 287) SCHMIEDEBERG, Ber. 12, pag. 704; Zeitschr. f. physiol. Ch. 3, pag. 112. 288) DIECK u. TOLLENS, Ann. Chem. 198, pag. 228; VILLE u. JOULIE, Bull. Soc. chim. (2) 7, pag. 262; POPP, Ann. Chem. 156, pag. 185. 289) Ders., Ann. Chem. 156, pag. 190. 290) MÜNTZ, Compt. rend. 87, pag. 679. 291) WALLACH, Ann. Chem. 234, pag. 369. 292) COTTON, Bull. Soc. chim. (2) 33, pag. 546. 293) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. 118, pag. 273; BODENBENDER, Ztschr. d. Ver. 14, pag. 812; citirt nach DAFERT, cit. 294, Zeitschr. f. Chem. 1864, pag. 724; RENARD, Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 316. 293a) HECHT u. IWIG, Ber. 14, pag. 1764. 294) DAFERT, Ber. 17, pag. 227, Ref. pag. 479; Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 574. 295) FISCHER, Ber. 20, pag. 831. 296) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 50,

pag. 369. 296a) Brown, Journ. chem. soc. 1887, pag. 638; Ber. 19, Ref. pag. 258, 462. 297) Jungfleisch u. Lefranc, Compt. rend. 93, pag. 547; Ber. 14, pag. 2418. 298) Crookewitt, Ann. Chem. 45, pag. 184. 299) Krusemann, Cit. 282, pag. 26. 300) Dubrunfaut, Journ. pr. Chem. 42, pag. 418. 301) Girard, Bull. Soc. chim. (2) 33, pag. 154. 302) Herzfeld u. Winter, Ber. 19, pag. 393; Hädicke u. Tollens, Cit. 283, pag. 314. 303) Dieck u. Tollens, Cit. 288, pag. 240. 304) Cit. 288, pag. 239, Anm. 305) v. Lippmann, Ber. 13, pag. 1825. 306) Dubrunfaut, Compt. rend. 42, pag. 901. 307) Hlasiwetz u. Habermann, Ann. Chem. Pharm. 155, pag. 130. 308) Kiliani, Ann. Chem. 205, pag. 175. 309) Herzfeld u. Börnstein, Ber. 18, pag. 3353. 310) Herzfeld u. Winter, Ber. 19, pag. 390. 311) Hönig, Ber. 19, pag. 171. 311a) Dragendorff, Cit. 282, pag. 117. 312) v. Grote u. Tollens, Ann. Chem. 175, pag. 181. 312a) Hornemann, Journ. f. pr. Chem. 89, pag. 283. 313) Siebben, Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 837. 313a) Scheibler, Ber. 13, pag. 2212. 314) Conrad u. Guthzeit, Ber. 19, pag. 2569. 315) Bourquelot, Ber. 18, Ref. pag. 408, 432. 316) Hönig u. Rosenfeld, Ber. 12, pag. 46. 317) Dubrunfaut, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 169. 318) Peligot, Ber. 13, pag. 434. 319) v. Lippmann, Cit. 2, pag. 68. 320) Fischer, Ber. 17, pag. 581; 20, pag. 823. 321) Colley (Kolli) u. Wachowitsch, Ber. 13, pag. 2390; s. auch Citat 44a. 322) Sorokin, Ber. 19, Ref. pag. 298. 323) Kiliani, Ber. 18, pag. 3066; 19, pag. 221, 1914. 324) Neubauer, Ber. 10, pag. 827. 325) Scheibler, Ber. 16, pag. 3010. 326) Soxhlet, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 290. 327) Lehmann, Ztschr. d. Ver. 34, pag. 993. 328) Dubrunfaut, Compt. rend. 42, pag. 901; 69, pag. 438. 329) v. Lippmann, Ber. 15, pag. 1511. 330) v. Lippmann, Cit. 2, pag. 72. 331) Neubauer, Fres. Zeitschr. 12, pag. 46. 332) Petit, Compt. rend. 77, pag. 944. 333) Gorup-Besanez, Ber. 4, pag. 906. 334) Clerget, Ann. chim. phys. (3) 26, pag. 175; Ann. Chem. Pharm. 72, pag. 145. 335) Reichardt u. Bittmann, Zeitschr. d. Ver. 32, pag. 764; Creydt, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 158; Ber. 19, pag. 3115. 336) Nicol, Fres. Zeitschr. 14, pag. 177. 337) Soxhlet, Cit. 236, pag. 228. 338) Meissl, Zeitschr. d. Ver. 29, pag. 1034. 339) Gubbe, Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 1345; Ber. 18, pag. 2207. 340) Maumené, Cail & Co., Zeitschr. d. Ver. 28, pag. 753. 341) Foliænius, Techn. chem. Jahrb. f. 1885/86 v. Dr. R. Biedermann, pag. 286. 342) Herzfeld, Dtsch. Zuckerindust. 1885, No. 33, pag. 1120. 343) Berthelot, Compt. rend. 103, pag. 533; Ber. 19, pag. 747. 344) Chancel, Compt. rend. 74, pag. 376. 345) Burckhardt, Neue Ztschr. f. Rübenz.-Ind. 14, pag. 176. 346) Tuchschmidt, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 235. 347) Wolff, Organ. d. Centr.-Ver. 1886, pag. 329. 348) Sickel, Zeitschr. d. Ver. 29, pag. 694; Horsin-Déon, Bull. Soc. chim. (2) 32, pag. 121. 349) v. Lippmann, Cit. 2, pag. 76. 350) Soxhlet, Cit. 236, pag. 300. 351) Ders., Cit. 236, pag. 300. 352) Herzfeld, Ztschr. d. Ver. 35, pag. 387, 967. 353) Ders., Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 1340; 35, pag. 1002. 354) Bodenbender, Deutsche Zuckerindustrie 1884, No. 46 u. 48,

nach Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 1340. 355) Ders. u. SCHELLER, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 138. — D. Galactose. 356) PASTEUR, Compt. rend. 42, pag. 347. 357) MÜNTZ, Bull. Soc. chim. (2) 37, pag. 409; Ann. chim. phys. (6) 10, pag. 566. 358) ARTH. MEYER, Ber. 17, pag. 690. 359) BAUER, Journ. pr. Chem. (2) 30, pag. 375. 360) HÄDICKE, BAUER u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 302. 361) KILIANI, Ber. 13, pag. 2304; 15, pag. 36; v. LIPPMANN, Ber. 17, pag. 2238; SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 58; 6, pag. 612; 17, pag. 1729. 362) O'SULLIVAN, Ber. 17, Ref. pag. 170. 363) SOXHLET, Cit. 236, pag. 267; FUDAKOWSKI, Ber. 8, pag. 599; 9, pag. 42, 278, 1602. 364) KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 221; BOURQUELOT, Chem. Zeit. 1886, pag. 38. 365) v. LIPPMANN, Ber. 18, pag. 3335. 365a) VERNET, Bull. Soc. chim. (2) 35, pag. 231. 366) BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (4) 27, pag. 79. 367) KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 228; CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 18, pag. 2905. 368) PASTEUR, Compt. rend. 42, pag. 349; KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 228. 369) HLASIWETZ und HABERMANN, Ann. Chem. 122, pag. 96; KILIANI, Ber. 13, pag. 2307; BAUER, Journ. f. pr. Ch. (2) 30, pag. 379. 370) KILIANI, Ber. 13, pag. 2305. 371) KOCH, Ber. 20, Ref. pag. 145; Pharm. Zeit. f. Russl. 1886, pag. 764. 372) v. LIPPMANN, Ber. 17, pag. 2238. 373) Ders., Dtsch. Zuckerindustr. 1887, No. 16, pag. 455; Ber. 20, pag. 1001. 374) FUDAKOWSKI, Ber. 11, pag. 1072. 375) SOROKIN, Ber. 19, pag. 298. 376) SOXHLET, Cit. 236, pag. 271. 377) MEISSL, Journ. f. prakt. Chem. (2) 22, pag. 97, 488. 378) RINDELL, Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 4, pag. 170. 379) PASTEUR, Journ. pr. Chem. 68, pag. 428. 380) CUISINIER, v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 87. 381) E. FISCHER, Ber. 17, pag. 582; 20, pag. 825. 382) SCHEIBLER, Ber. 17, pag. 1732. — E. Sorbose bis Cerebrose. 383) PELOUZE, Ann. chim. phys. (3) 35, pag. 222; Journ. f. pr. Chem. 56, pag. 21. 383a) VINCENT, Bull. Soc. chim. (2) 34, pag. 218. 384) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 74, pag. 939. 385) DELFFS, Ber. 4, pag. 799. 386) BYSCHL, Journ. f. pr. Chem. 62, pag. 504. 387) WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 708; WEHMER, Dissert., Göttingen 1886, pag. 20. 388) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 50, pag. 350. 389) DESSAIGNES, Journ. f. pr. Chem. 89, pag. 313. 390) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. 155, pag. 129. 390a) HABERMANN u. HÖNIG, Jahresb. d. Chem. 1884, pag. 1403. 391) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 828. 392) HESSE, Ann. Chem. 192, pag. 174. 393) ROCHLEDER u. MAYER, Journ. f. pr. Chem. 74, pag. 1. 394) KAYSER, Ber. 17, pag. 2232. 395) Ders., Ber. 18, pag. 3424. 396) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 72. 397) Ders., Compt. rend. 103, pag. 533. 398) KOCH, Pharmaz. Zeit. f. Russland 1886, pag. 683, 768; Ber. 20, pag. 145. 399) THUDICHUM, Journ. f. pr. Chem. (2) 25, pag. 23. 400) ATTFIELD, Ber. 17, Ref. pag. 69. 400a) HLASIWETZ u. GRABOWSKI, Ann. Chem. Pharm. 141, pag. 332; WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 708, s. auch Cit. 82 u. 83. — F. Rohrzucker. 401) DEMOLE, Bull. Soc. chim. (2) 32, pag. 489. 402) BERTHELOT, Bull. Soc. chim. (2) 34, pag. 82. 403) LANDOLT, Zeitschr.

d. Ver. 35, pag. 597. 404) GIRARD, z. B. Compt. rend. 102 u. 103; Centralbl. f. Agric.-Chem. 1886, pag. 683. 405) PETIT, Ber. 6, pag. 1313; Cit. 332. 406) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 289. 407) Ders., Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 286. 408) BUIGNET, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 233. 408a) KAYSER, Landw. Vers.-Stat. 29, pag. 461. 409) RITTER's Erdkunde, 6. Bd., 2. Abth., 3. Buch. Westasien. Berlin 1840, pag. 231—291. 410) MARGGRAF, Histoire de l'acad. de Berlin 1747, pag. 79. 411) STAMMER, Lehrb. d. Zuckerfabr. Ergänzungsband, pag. 1; BLEY, Arch. d. Pharm. (2) 29, pag. 97. 412) Veröffentlichungen des Depart. of Agriculture. Washington, z. B. No. 6; The Sugar Industry of the United States von H. W. WILEY, 1885; GÖSSMANN, Ann. Chem. 104, pag. 335. 413) Von Hand- u. Lehrbüchern der Zuckerfabrikat. s. besonders STAMMER's Lehrbuch. Braunschweig 1875, nebst Ergänzungsband 1881, 2. Aufl., 1887; siehe ferner die Bücher von STOHMANN, WALKHOFF etc.; über Zuckerfabrikation in Frankreich WURTZ' Dictionnaire de Chimie, 3. Bd., pag. 37, sowie Bücher von MAUMENÉ, DUBRUNFAUT u. A. 413a) KUHLMANN, Journ. f. pr. Chem. 15, pag. 114. 414) SCHEIBLER's Patent, z. B. Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie, 7. Bd., 1881, pag. 49. 415) Ders., Ber. 16, pag. 985. 416) Ders., Ber. 19, Ref. pag. 724; TROBACH, Ber. 19, Ref. pag. 863. 417) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 562. 418) GERLACH, DINGL. polyt. Journ. 172, pag. 31, 286. 419) v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 98. 420) SCHEIBLER, Zeitschr. d. Ver. 22, pag. 253. 421) v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 100. 422) SCHEIBLER, Zeitschr. d. Ver. 20, pag. 269; 24, pag. 950. 423) MARSCHALL, Zeitschr. d. Ver. 20, pag. 339, 619; 23, pag. 218; FELTZ, Ebend. 20, pag. 357; s. dagegen WILLIAMSON, Ber. 2, pag. 64. 423a) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 115. 424) SCHEIBLER, Zeitschr. d. Ver. 22, pag. 246. 424a) TOLLENS, Ber. 17, pag. 1757. 425) SCHMITZ, Ber. 10, pag. 1419. 425a) PRIBRAM, Ber. 20, pag. 1849. 426) HÖLZER, Ber. 15, pag. 1932. 427) TOLLENS, Ber. 13, pag. 2303. 428) TH. THOMSEN, Ber. 14, pag. 1649. 429) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 157. 430) OST, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Indust. 9, pag. 42. 431) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chem. Tabellen. Berlin 1883, pag. 213. 432) GELIS, Ann. chim. phys. (3) 57, pag. 234. 433) REICHENBACH, Ann. Chem. Pharm. 49, pag. 1; VÖLCKEL, ebend. 85, pag. 59. 434) Ders., Ann. 86, pag. 63; 87, pag. 303. 435) FREMY, Ann. Chem. Pharm. 15, pag. 278. 436) SCHIFF, Ber. 20, pag. 540; Ann. Chem. 239, pag. 380. 437) GELIS, Ann. chim. phys. (3) 52, pag. 352; s. auch Cit. 145. 437a) GRAHAM, Ann. chim. phys. (3) 65, pag. 190. 438) SCHIFF, Ber. 4, pag. 908. 439) WACHTEL, Org. d. Centr.-Ver. 17, pag. 930. 439a) LANDOLT, Ztschr. d. Ver. 35, pag. 597. 440) KREUSLER, Ztschr. d. Ver. 25, pag. 521. 441) BECHAMP, Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 28. 442) MORIN, Compt. rend. 86, pag. 1083. 443) HORSIN-DÉON, Bull. Soc. chim. (2) 32, pag. 121; s. auch v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 125. 444) LÖW, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 510. 445) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 15. 446) v. LIPPMANN, Ztschr. d. Ver. 34, pag. 407. 447) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. Pharm. 110, pag. 103. 448) TOLLENS, Ber. 15, pag. 1828; SALKOWSKI, Ber. 15, pag. 1738.

449) v. LIPPMANN, Org. d. Centr.-Ver. 18, pag. 37 (1880). 450) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. 155, pag. 128. 451) GRIESSHAMMER, Ber. 12, pag. 2100. 452) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 353. 453) MILLON, Compt. rend. 21, pag. 828. 454) SCHOONBROODT, Compt. rend. 52, pag. 1071. 455) SIMMLER, Chem. Centralbl. 1862, pag. 378. 456) v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 133. 457) BEHR, Ztschr. d. Ver. 24, pag. 778. 458) OSTWALD, Journ. pr. Ch. (2) 31, pag. 307. 458a) KORAL, Journ. pr. Ch. (2) 34, pag. 109. 459) LÖWENTHAL u. LENSSEN, Journ. pr. Ch. 85, pag. 321, 401. 460) URECH, Ber. 13, pag. 1696. 461) v. LIPPMANN, Ber. 13, pag. 1823. 462) BODENBENDER u. BERENDES, Ztschr. d. Ver. 23, pag. 21. 463) NICOL, FRES. Ztschr. 14, pag. 180. 464) CLERGET, Ann. chim. phys. (3) 26. pag. 175. 495) GAYON, Compt. rend. 86, pag. 52. 466) BROWN u. HERON, Ann. Chem. 204, pag. 234. 467) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 69, pag. 1199; CHANCEL, Compt. rend. 74, pag. 376. 468) v. RECHENBERG, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 1; STOHMANN, Ebend. (2) 31, pag. 291; s. a. v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 135. 469) MULDER, Journ. f. pr. Chem. 21, pag. 219; MALAGUTI, Ann. Chem. Pharm. 17, pag. 52; STEIN, Ann. Chem. Pharm. 30, pag. 82. 470) TOLLENS, v. GROTE u. KEHRER, Ann. Chem. 175, pag. 195; 206, pag. 207, 233; CONRAD, Ber. 11, pag. 2178. 471) TOLLENS, Ber. 14, pag. 1951. 472) SESTINI, Landw. Vers.-Stat. 26, pag. 285; 27, pag. 163. 473) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 18, pag. 439. 474) TOLLENS, Chem. Zeit. 1887, No. 6, pag. 77. 475) MELSENS, Jahresber. f. Ch. 1849, pag. 700. 476) HEINTZ, Ann. Chem. 51, pag. 185; Pogg. Ann. 61, pag. 315. 477) SOBRERO, Compt. rend. 24, pag. 247; SCHÖNBEIN, Pogg. Ann. 70, pag. 104; CAREY-LEA, Bull. Soc. chim. (2) 10, pag. 415. 478) REINSCH, Jahrb. f. Pharm. 18, pag. 337. 479) MAUMENÉ, Ber. 5, pag. 650; Bull. Soc. chim. (2) 18, pag. 49, 169; (2) 30, pag. 99. 480) BRÜNNER, Ber. 12, pag. 549. 480a) HEYER, Inaug.-Dissert. Halle 1882. 481) GMELIN-KRAUT, Cit. 5, pag. 694. 482) VAN KERCKHOFF, Journ. pr. Ch. 69, pag. 48. 483) MICHAELIS, Journ. pr. Chem. 56, pag. 430. 484) MALAGUTI, Ann. chim. phys. (2) 59, pag. 420. 485) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 129. 486) GOTTLIEB, Ann. Chem. Pharm. 52, pag. 122. 487) MAUMENÉ, s. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 129. 488) SCHÜTZENBERGER, Bull. Soc. chim. (2) 25, pag. 289. 488a) MAUMENÉ, Compt. rend. 42, pag. 5. 489) FREMY, Ann. Chem. Pharm. 15, pag. 278; BENEDICT, Ann. Chem. 162, pag. 303. 489a) PINNER, Ber. 16, pag. 1728. 490) THENARD, Compt. rend. 52, pag. 444. 491) PAYEN sowie SCHÜTZENBERGER, Jahresber. f. Zuckerfabr. 1861/62, pag. 191, 192; WURTZ, Dict. 3, pag. 29. 492) BERTHELOT, Chimie organ. fondée sur la Synthèse 2, pag. 301. 493) MAUMENÉ, Journ. pr. Chem. 69, pag. 256. 494) SOUBEYRAN, Ann. Chem. 43, pag. 223. 495) BRENDECKE, Arch. d. Pharm. (2) 29, pag. 73. 496) PFEIFFER u. TOLLENS, Ann. Chem. 210, pag. 296. 497) PELIGOT, Journ. pr. Chem. 15, pag. 76. 498) LANDOLT u. DEGENER, Zeitschr. d. Ver. 32, pag. 325. 499) SCHEIBLER, Ber. 15, pag. 2945. 500) Ders., Ber. 16, pag. 985. 501) PELIGOT, Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 377. 502) v. LIPPMANN, Organ d.

Centr.-Ver. 18, pag. 37. 503) STROMEYER, Chemiker-Zeit. 1887, pag. 91. 504) GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 718; v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 143. 505) BENEDICT, Ber. 6, pag. 413. 506) v. LIPPMANN, Ber. 16, pag. 2764. 507) SOUBEYRAN, Ann. Chem. Pharm. 43, pag. 228. 507a) BARRESWILL, Journ. de Pharm. (3) 19, pag. 330. 508) BOIVIN u. LOISEAU, Ber. 17, pag. 221. 508a) HARPERATH, Chemiker-Zeit. 1886, No. 1, pag. 323. 509) BOIVIN u. LOISEAU, Compt. rend. 58—60, an versch. Stellen. 510) PELIGOT, Journ. pr. Ch. 13, pag. 379. 511) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 32, pag. 498. 512) GRAHAM, Ann. Chem. Pharm. 87, pag. 82. 513) GROTHE, Journ. f. pr. Chem. 92, pag. 175. 514) SCHÜTZENBERGER u. NAUDIN, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 200. 515) HERZFELD, Ber. 13, pag. 267; DEMOLE, Compt. rend. 89, pag. 481. 515a) HERZFELD u. NIEDSCHLAG, Chem.-Zeit. 1887, Rep. pag. 139. 516) BAUMANN, Ber. 19, pag. 3220. 517) BERTHELOT, Chim. org. fond. sur la synth. 2, pag. 289. 518) PELIGOT, Journ. f. pr. Chem. 15, pag. 80. 519) STÜRENBERG, GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 717. 520) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 149. 521) LANDOLT, Opt. Dreh.-Verm., pag. 148. 522) MATEGCEK, Zeitschr. d. Ver. 25, pag. 873. 523) ZABEL, Vereinfachte Berechnung der abgelesenen Grade etc. Magdeburg 1869. 524) SCHMITZ, Zeitschr. d. Ver. 30, pag. 897. 525) STAMMER, Lehrb. pag. 83, Ergänzungsb. pag. 81. 526) FRÜHLING u. SCHULZ, Anleitung, 3. Aufl., pag. 128. 526a) Ebend., pag. 21. 527) SOXHLET, Cit. B. 236, pag. 234. 528) MEISSL, Zeitschr. d. Ver. 29, pag. 1034; Organ d. Centr.-Ver. 21, pag. 475. 529) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 35, pag. 387. 530) KJELDAHL, Organ d. Central-Ver. 19, pag. 879 (1881); s. auch v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 161. 531) STROMER, Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 256. 532) LANDOLT, Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 732. 533) FARKAC, Organ d. Centr.-Ver. 13, pag 384 (1875). 534) CHANCEL, Cit. 467, pag. 376. — G. Milchzucker. 535) SCHEIBLER, Ber. 18, pag. 647. 536) GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 659. 537) BOUCHARDAT, Bull. Soc. chim. (2) 16, pag. 26. 538) FLEISCHMANN, Das Molkereiwesen. Braunschweig 1875; KÜHNE, Lehrb. d. physiol. Chem. pag. 573. 539) EUGLING u. RÜF, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1882, pag. 347. 540) RITTHAUSEN, Journ. f. pr. Ch. (2) 15, pag. 329. 541) SCHMÖGER, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1885, pag. 130. 542) LANDWEHR, Ber. 19, Ref. pag. 259. 543) SCHMÖGER, Ber. 13, pag. 1927, woselbst and. Citate; HESSE, Ann. Chem. 176, pag. 98; ERDMANN, Jahresber. d. Chem. 1855, pag. 671. 544) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 228; SCHMÖGER, l. c. pag. 1930; HESSE, l. c. pag. 100. 545) SCHMÖGER, l. c. pag. 1925. 546) LIEBEN, Journ. pr. Chem. 68, pag. 409. 547) VOHL, Ann. Chem. 105, pag. 334. 548) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 16. 549) MUNK, Ztschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 357. 550) PASTEUR, Compt. rend. 42, pag. 228; FUDAKOWSKI, Ber. 8, pag. 599; 9, pag. 42, 278, 1602; 11, pag. 1069; BOURQUELOT, N. Ztschr. f. Rübenz.-Ind. 16, pag. 71; bes. KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 221. 551) RINDELL, N. Ztschr. f. Rübenz.-Ind. 4, pag. 163. 552) RODEWALD u. TOLLENS, Ann. Chem. 206, pag. 231; KENT u. TOLLENS, l. c. pag. 227. 553) GÉ, Ber. 15, pag. 2238. 554) BERTHELOT, Chim. org. f. s. l. s. 2, z. B.

pag. 279, 295. 555) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. 110, pag. 86, 103. 556) REISET u. MILLON, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 285. 557) LAUBENHEIMER, Ann. Chem. 164!, pag. 283. 558) GUCKELBERGER, Ann. Chem. 64, pag. 98. 559) LIEBIG, Ann. Chem. 113, pag. 1; DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 228. 560) KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 227, s. das. weitere Citate. 561) BÖDECKER u. STRUCKMANN, Ann. Chem. 100, pag. 264. 562) HABERMANN u. HÖNIG, Ber. 17, pag. 351. 563) BARTH u. HLASIWETZ, Ann. Chem. 119, pag. 281; 122, pag. 96. 564) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 347; NENCKI u. SIEBER, Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 503. 565) CUISINIER, Monit. scientif. (3) 12, pag. 520; KILIANI, Ber. 16, pag. 2625. 566) R. SACHSSE, Ber. 4, pag. 835; Landw. Vers.-Stat. 16, pag. 441. 567) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 50, pag. 332, 362. 568) SCHMIDT-MÜLHEIM, Ber. 15, pag. 2631. 569) SRUVE, Ber. 17, pag. 314. 569a) CLAËSSON (KLASON), Cit. B. 204, pag. 29. 570) HERZFELD, Ber. 13, pag. 265; DEMOLE, Ber. 12, pag. 1936. 571) E. FISCHER, Ber. 17, pag. 583; 20, pag. 830. 572) HOPPE-SEYLER, Physiol. u. pathol.-chem. Anal., 3. Aufl., 1870, pag. 369. 573) SCHMÖGER, Centralbl. f. Agr.-Chem. 1885, pag. 129. 574) WILEY, Ber. 18, Ref. pag. 127. 575) H. SCHIFF, Ann. Chem. 104, pag. 330. 576) RODEWALD u. TOLLENS, Ber. 11, pag. 2076. 577) SOXHLET, Cit. B. 236, pag. 313. 578) Ebendas., pag. 266. — H. Maltose. 579) DUBRUNFAUT, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 178; Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 425. 580) O'SULLIVAN, Ber. 5, pag. 485; 9, pag. 949. 581) E. SCHULZE, Ber. 7, pag. 1047. 582) O. NASSE, PFL. Archiv 14, pag. 473, citirt nach Jahresb. f. Thierchemie 1877, pag. 62. 583) MUSCULUS u. v. MERING, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, pag. 403. 584) KÜLZ, PFL. Arch. 24, pag. 81; Ber. 14, pag. 365. 585) MUSCULUS u. GRÜBER, Bull. Soc. chim. (2) 30, pag. 59. 586) SIEBEN, Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 837. 587) O'SULLIVAN, Ber. 20, Ref. pag. 138. 588) SOXHLET, Cit. B. 236, pag. 277. 589) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 209. 589a) CUISINIER, Jahresber. d. Chem. 1884, pag. 1803. 590) SOXHLET, Cit. B. 236, pag. 281. 591) MEISSL, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 120. 592) BROWN u. HERON, Ann. Chem. 199, pag. 179, 202. 593) YOSHIDA, Ber. 14, pag. 365. 594) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 347. 595) HABERMANN u. HÖNIG, Ber. 17, Ref. pag. 351. 596) NENCKI u. SIEBER, Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 498. 597) MEISSL, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 120. 598) SOXHLET, Cit. B. 236, pag. 285. 599) HERZFELD, Cit. 589, pag. 220. 600) BARFOED, Organ. Analyse, pag. 214. — I. Trehalose bis Parasaccharose. 601) WIGGERS, Ann. Chem. Pharm. 1, pag. 173, Anm. 602) MITSCHERLICH, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 70. 603) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 272, 291. 604) MÜNTZ, Ber. 6, pag. 451. 604a) APPING, Dorpater Dissert. med. 1885. 605) BERTHELOT, Ber. 13, pag. 198. 606) E. FISCHER, Ber. 17, pag. 583. 607) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 85; 55, 282; Compt. rend. 47, pag. 224; Chim. org. 2, pag. 266. 608) A. VILLIERS, Bull. Soc. chim. (2) 27, pag. 98; Compt. rend. 84, pag. 35; Ber. 10, pag. 232. 609) G. MICHAUD,

Ber. 20, Ref. pag. 436. 610) JODIN, Compt. rend. 53, pag. 1252; Jahresber. d. Zuckerfabr. 1861/62, pag. 195. — K. Melitose bis Lactosin. 611) Literatur TOLLENS, Ann. Chem. 232, pag. 169; Ber. 18, pag. 26. 612) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 66. 613) BERTHELOT, Compt. rend. 103, pag. 533. 614) SCHEIBLER, Ber. 19, pag. 2870. 615) LOISEAU, Compt. rend. 82, pag. 1058; Ber. 9, pag. 732; Zeitschr. d. Ver., 35. Bd., pag. 1108. 616) RITTHAUSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 29, pag. 351. 617) BÖHM, Journ. f. pr. Chem. (2) 30, pag. 37. 618) RISCHBIETH u. TOLLENS, Ann. Chem. 232, pag. 172. 619) SCHEIBLER, Ber. 18, pag. 1409. 620) v. LIPPMANN, Ber. 18, pag. 3087; Collectiv-Abhandl. über Raffinose, Deutsche Zuckerindustrie 1885, pag. 310. 621) O'SULLIVAN, Centralbl. f. Agric.-Chem. 15, pag. 287. 622) RICHARDSON u. CRAMPTON, Ber. 19, pag. 1180. 623) TENNE, Zeitschr. d. Ver. 31, pag. 795. 624) SCHAAF, Zeitschr. d. Ver. 33, pag. 699. 625) RINNE in RISCHBIETH, Dissert. über Raffinose, Göttingen 1885. 626) CREYDT, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 163. 627) Citat 618, pag. 195. 628) HÄDICKE u. TOLLENS, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 17; Ann. Chem. 238, pag. 308. 629) RISCHBIETH u. TOLLENS, Cit. 618, pag. 242. 630) TOLLENS, Cit. 611, pag. 203. 631) PELLET, Cit. 620, pag. 1310. 632) ARTH. MEYER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, pag. 135; Ber. 15, pag. 530. 633) Derselbe, Ber. 17, pag. 685. 634) J. HÄDICKE, Persönl. Mittheil. — L. Stärke und Derivate bis Weingummi. 635) PAYEN, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 70; s. auch GMELIN-KRAUT, Cit. A. 5, pag. 531. 635a) BEHRENS, Hilfsb. z. Ausführ. mikrosk. Unters., Braunschweig 1883, pag. 315. 636) PFEIFFER u. TOLLENS, Ann. Chem. 210, pag. 295. 637) BROWN u. HERON, Ann. Chem. 199, pag. 242. 638) SACHSSE, Chem. Centralbl. (3) 8, pag. 732. 639) W. NÄGELI, Beiträge z. näheren Kenntniss der Stärkegruppe, Leipzig 1874, pag. 33, 99; Ann. Chem. 173, pag. 218. 640) SALOMON, Journ. f. pr. Chem. (2) 28, pag. 82. 641) BROWN u. MORRIS, Ann. Chem. 231, pag. 125. 642) MYLIUS, Ber. 20, pag. 694. 643) J. SACHS, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, Leipzig 1882, pag. 371; GMELIN-KRAUT, Handb. 7, Bd. 1, pag. 532. 644) C. NÄGELI, Die Stärkekörner in Pflanzenphysiol. Untersuch. v. NÄGELI u. CRAMER, Monographie, Zürich 1858, z. B. Taf. 20. 645) J. REINKE, Lehrb. d. Botanik 1880, pag. 472. 645a) Ebend. pag. 70. 646) GIRARD, Ber. 17, Ref. pag. 17 u. 609; Bull. Soc. chim. (2) 42, pag. 290. 647) ARTH. MEYER, Botan. Zeit. 1886, No. 5—8, Separ.-Abdr. 648) BIRNBAUM, Kurzes Lehrbuch der Stärkefabrikation, Braunschweig 1886, pag. 7 ff.; s. auch Cit. 651. 649) ARTH. MEYER, Bot. Zeit. 1886, pag. 697, 713. 650) BOURQUELOT, Ber. 20, Ref. pag. 143. 651) L. v. WAGNER, Stärkefabrikation. Braunschweig 1867, 2. Aufl., 1886. 652) PLANCHE, Journ. de Pharm. (2) 23, pag. 115. 653) SOXHLET, Centralbl. f. Agr.-Chem. 1881, pag. 554. 654) FLÜCKIGER, FRES. Zeitschr. 5, pag. 305. 654a) SAARE, Jahresber. d. Chem. 1884, pag. 1654. 655) GMELIN-KRAUT, Handbuch 7, pag. 549. 656) W. WICKE, POGG. Ann. 108, pag. 359. 657) TOPF, FRES. Zeitschr. 26, pag. 138. 658) ZULKOWSKI,

Ber. 13, pag. 1395. 659) ARTH. MEYER, Ber. d. bot. Gesellsch. 1886, Heft 8, pag. 356. 660) BROWN u. HERON, Cit. 637, pag. 195. 660a) WORTMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 6, pag. 287. 661) MÄRCKER, Handb. d. Spiritusfabrik., 4. Aufl., Berlin 1886, pag. 418. 662) Aeltere Literatur, s. GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 544. 663) MUSCULUS, Ann. chim. phys. (3) 60, pag. 203. 664) MUSCULUS u. GRUBER, Bull. Soc. chim. (2) 30, pag. 54. 665) BONDONNEAU, Compt. rend. 81, pag. 972. 665a) Ders., Bull. Soc. chim. (2) 28, pag. 452. 666) SALOMON, Cit. 640, pag. 122. 667) L. SCHULZE, Journ. f. pr. Chem. (2) 28, pag. 311. 668) O'SULLIVAN, Journ. of the chem. Soc., July 1872; Ber. 9, pag. 949. 668a) BASWITZ, Ber. 11, pag. 1423; 12, pag. 1827. 669) BRÜCKE, Wien. Akad. Ber. (3) 65, pag. 126. 670) BOURQUELOT, Ber. 20, Ref. pag. 224. 671) BROWN u. MORRIS, Cit. 641, pag. 131. 672) HERZFELD, Ber. 12, pag. 2120; 13, pag. 3469. 673) BROWN u. MORRIS, Cit. 641, pag. 134. 674) BRÜCKNER, Ber. 17, Ref. pag. 69. 675) MUSCULUS u. ARTH. MEYER, Ber. 13, pag. 2239. 676) BROWN u. HERON, Cit. 637, pag. 198, 243. 677) BECHAMP, Journ. f. pr. Chem. 69, pag. 448; Compt. rend. 42, pag. 1210. 677a) JAQUELAIN, Ann. chim. phys. (2) 73, pag. 173. 678) BROWN u. MORRIS, Cit. 641, pag. 111. 679) BLONDEAU DE CAROLLES, Ann. Chem. Pharm. 52, pag. 416. 680) FEHLING, Ann. Chem. Pharm. 55, pag. 13. 681) HÖNIG u. SCHUBERT, Ber. 13, Ref. pag. 614; 18, Ref. pag. 748. 682) CLAËSSON (KLASON), Cit. B. 204, pag. 18. 683) RISCHBIETH, Persönl. Mittheil. 684) GUERIN-VARRY, Ann. Chem. 8, pag. 31; SOHST u. TOLLENS, Chemiker-Zeit. 11, 1887, pag. 99. 685) BRACONNOT, PELOUZE, BECHAMP in GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 560. 686) HABERMANN, Ann. Chem. 172, pag. 11. 687) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 364. 688) P. THENARD, Compt. rend. 52, pag. 444. 680) VENTZKE, Journ. f. pr. Chem. 25, pag. 73. 690) BECHAMP, Compt. rend. 39, pag. 653. 691) TH. THOMSEN, Ber. 13, pag. 2168. 692) PFEIFFER u. TOLLENS, Ann. Chem. 210, pag. 288. 693) DRAGENDORFF, Journ. f. Landwirthsch. 7, pag. 206 (1862). 694) GAYON u. DUBOURG, Ber. 20, Ref. pag. 13. 695) SCHÜTZENBERGER u. NAUDIN, Cit. B. 208, pag. 110. 696) F. MYLIUS, Cit. 642, pag. 688. 697) M. MÄRCKER, Cit. 661, pag. 82—114. 697a) GMELIN-KRAUT, Handb. 7, 1, pag. 552. 698) MÄRCKER, Cit. 661, pag. 109; s. a. BEHREND, Brennereibetr. Stuttgart 1885, pag. 9. 699) MÄRCKER, Cit. 661, pag. 93. 700) P. ZIPPERER, Ber. 20, Ref. pag. 149. 701) FAULENBACH, Ber. 16, pag. 2322. 701a) EFFRONT, Bull. Soc. chim. (2) 47, pag. 5. 702) PFEIFFER u. TOLLENS, Cit. 636, pag. 299. 702a) A. GIRARD, Compt. rend. 104, pag. 1629; citirt nach Chemiker-Zeit. 11, Rep. pag. 155. 703) ARTH. MEYER, Cit. 659, pag. 337. 703a) v. ASBOTH, Chemiker-Zeit. 1887, Rep. pag. 147. 704) DAFERT, Landwirthsch. Jahrbücher v. NATHUSIUS u. THIEL 1885, pag. 837. 705) LIMPRICHT, Ann. Chem. 133, pag. 297. 706) PAYEN, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 65. 707) CLAËSSON (KLASON), Cit. 204, pag. 19. 708) MUSCULUS u. ARTH. MEYER, Ber. 14, pag. 850; Cit. A., pag. 47; HÖNIG u. SCHUBERT, Monatsh. f. Chem. 7, pag. 455; Ber. 19, Ref. pag. 748. 709) DEMOLE, Ber. 12,

pag. 1936. 709a) GELIS, Compt. rend. 51, pag. 331. 710) SCHEIBLER, Zeitschr. d. Ver. 24, pag. 309, 324. 710a) SCHIFF, Ber. 19, pag. 303. 711) BRÜNING, Ann. Chem. 104, pag. 198. 712) BECHAMP, Compt. rend. 93, pag. 78. 713) BUNGE, Ber. 14, pag. 2074. 714) SCHMITT u. COBENZL, Ber. 17, pag. 1000. 715) SCHMITT u. ROSENHEK, Ber. 17, pag. 2456. 716) BECHAMP, Ber. 8, pag. 641; CHANCEL, Ber. 8, pag. 982. — M. Glycogen. 717) KÜLZ, Ber. 14, pag. 274. 718) CL. BERNARD, Compt. rend. 41, pag. 461; 44, pag. 578, 1325; 48, pag. 77, 763, 784. 718a) HENSEN, VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anat. 11, pag. 395. 719) BRÜCKE, FRES. Zeitschr. 10, pag. 500; Wien. Akad. Ber. 1872, 3. Abth., pag. 20. 720) KÜLZ, Ber. 14, pag. 369. 721) v. MERING, PFL. Archiv 14, pag. 274, citirt nach Jahresb. f. Thierchemie 6, pag. 204. 722) O. NASSE, PFL. Arch. 14, pag. 473, citirt nach Jahresb. f. Thierchem. 1877, pag. 62. 724) BIZIO, Zeitschr. f. Ch. 1866, pag. 222. 725) CHITTENDEN, Ann. Chem. 178, pag. 266. 726) L. ERRERA, L'épiplasme des ascomycètes et le glycogène des végétaux. Thèse de Bruxelles 1882. Bulletins de l'Acad. de Belg. (3) 4, No. 11, pag. 451. 727) W. KÜHNE, Lehrb. d. physiol. Chem. Leipzig 1868, pag. 334. 728) REINKE u. RODEWALD, Studien über das Protoplasma. Berlin 1881, pag. 34, 54, 169. 729) ERRERA, Thèse, Cit. 726, pag. 29. 729a) MUSCULUS u. v. MERING, Bull. Soc. chim. (2) 31, pag. 114. 730) STÜDE, Ann. Chem. 131, pag. 242. 731) KÜLZ, Ber. 15, pag. 1300. 731a) LUCHSINGER, Jahresber. f. Thierchem. 1878, pag. 56. 732) E. PELOUZE, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 249. 733) ABELES, Jahresber. f. Thierchem. 1881, pag. 58. 733a) LUCHSINGER, Jahresber. f. Thierchemie 1873, pag. 194. 734) KÜLZ, Ber. 14, pag. 371, woselbst andere Literaturangaben; PFLÜGER's Arch. 24, pag. 85; citirt nach Jahresber. f. Thierchem. 1880, pag. 81. 735) LANDWEHR, Ber. 17, Ref. pag. 233. 735a) SEEGEN, Jahresber. f. Thierchem. 1879, pag. 47. 736) BÖHM u. HOFMANN, Jahresber. f. Thierchem. 1879, pag. 49. 737) MUSCULUS u. v. MERING, Ber. 12, pag. 700. 738) W. EBSTEIN u. JUL. MÜLLER, Ber. 8, pag. 679. 738a) KÜLZ u. BORNTRÄGER, Jahresber. f. Thierchem. 1880, pag. 82. 739a) W. EBSTEIN, Die Zuckerharnruhr, ihre Theorie u. Praxis. Wiesbaden 1887. 740) SEEGEN u. KRATSCHMER, PFLÜGER's Arch. 20, pag. 206; 24, pag. 52. 740a) STSCHERBAKOFF, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 240. 741) KÜLZ, Ber. 14, pag. 367. 742) CHITTENDEN, Ann. Chem. 182, pag. 206. 743) LUSTGARTEN, Ber. 14, pag. 2273. 744) SCHÜTZENBERGER, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 111. 745) NASSE, Ber. 19, Ref. pag. 569. 746) BIZIO, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 607. 747) KÜLZ, Zeitschr. f. Biologie 22, pag. 161. 748) ABELES, Jahresber. f. Thierchem. 1881, pag. 58. 749) LANDWEHR, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, pag. 165. 750) SALOMON, FRES. Zeitschr. 13, pag. 470. 750a) ZIEGLER, Lehrb. d. allgem. u. pathol. Anatomie, 1. Thl., pag. 90, 2. Aufl., Jena 1882. — N. Amyloïd bis Amylan. 750a) VIRCHOW, Arch. f. pathol. Anat. 11, pag. 188. 751) VIRCHOW, Journ. f. pr. Chem. 61, pag. 59, 250. 751a) VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anat. 9, pag. 613. 752) NÄGELI, Cit. 644, pag. 200, Taf. 20. 753) W. KÜHNE, Lehrb.

d. physiol. Chem., pag. 413. 754) LANDWEHR, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, pag. 75. 755) LANDWEHR, Ber. 16, pag. 2935. 756) LANDWEHR, Ber. 19, Ref. pag. 568. 756a) L. LIEBERMANN, PFLÜGER's Arch. 40, pag. 454, citirt nach Chemik.-Zeit. 11, Rep. pag. 153. 757) POUCHET, Compt. rend. 96, pag. 1506, 1601. 758) KNOP u. SCHNEDERMANN, Ann. Chem. Pharm. 55, pag. 165. 759) GUÉRIN-VARRY, Ann. chim. phys. (2) 56, pag. 247. 760) R. W. BAUER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 34, pag. 50; CLAËSSON (KLASON), Ber. 19, pag. 2541. 761) O'SULLIVAN, Journ. of the chem. Soc., Jan. 1882; Ber. 15, pag. 735; s. auch KÜHNEMANN's Sinistrin, Ber. 8, pag. 387. 761a) HUSEMANN-HILGER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., pag. 129. — O. Inulin bis Scillin. 762) GMELIN-KRAUT, Cit. A. 5, pag. 562. 763) DRAGENDORFF, Materialien zu einer Monographie des Inulins. St. Petersburg 1870. 764) PRANTL, Das Inulin. München 1870. 764a) ANDERSON, Journ. f. pr. Chem. 47, pag. 449. 765) H. KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 147. 766) KILIANI, Cit. 765, pag. 152; LESCOEUR u. MORELLE, Compt. rend. 87, pag. 216. 767) FERROUILLAT u. SAVIGNY, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 209. 768) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 803; 64, pag. 764. 769) DRAGENDORFF, Cit. 763, pag. 80. 770) VILLE u. JOULIE, Bull. Soc. chim. (2) 7, pag. 262. 771) POPP, Ann. Chem. Pharm. 156, pag. 181. 771a) GELIS, Ann. chim. phys. (3) 57, pag. 234; BUIGNET, Compt. rend. 51, pag. 894; BOUCHARDAT etc. 772) DIECK u. TOLLENS, Ann. Chem. Pharm. 198, pag. 228. 773) POPP, Ann. Chem. Pharm. 156, pag. 190. 774) v. GROTE u. TOLLENS, Cit. C. 312, pag. 195. 775) KILIANI, Cit. 765, pag. 163. 776) DRAGENDORFF, Cit. 763, pag. 97. 777) PFEIFFER u. TOLLENS, Ann. Chem. 210, pag. 305; DRAGENDORFF, Cit. 763, pag. 121. 778) SCHÜTZENBERGER u. NAUDIN, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 113. 779) DRAGENDORFF, Cit. 763, pag. 84; WEYHER v. REIDEMEISTER, Dorpat. Dissertat. med. 1880. 780) ETTI, Ber. 14, pag. 1826. 781) MUNTZ, Compt. rend. 87, pag. 679. 782) H. MÜLLER, Arch. d. Pharm. (3) 2, pag. 500. 783) WEYHER v. REYDEMEISTER, Chem. Centralbl. 1880, pag. 808; s. auch 779a. 784) WALLACH, Ann. Chem. 234, pag. 364. 785) SCHMIEDEBERG, Ber. 12, pag. 705; Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 112. 786) RICHE u. REMONT, Journ. de Pharm. (5) 2, pag. 291. — P. Lävulan bis Carragheen-Schleim. 787) GUÉRIN, Ann. chim. phys. (2) 49, pag. 252, 284. 788) v. LIPPMANN, Ber. 14, pag. 1509. 789) MUNTZ, Bull. Soc. chim. (2) 37, pag. 409. 789a) LEVALLOIS, Compt. rend. 93, pag. 281. 790) BEYER, Landw. Vers.-Stat. 9, pag. 177; 14, pag. 164. 791) EICHHORN, Landw. Vers.-Stat. 9, pag. 275. 792) E. STEIGER, Ber. 19, pag. 827. 793) E. SCHULZE u. E. STEIGER, Ber. 20, pag. 290. 794) E. v. LIPPMANN, Deutsche Zuckerind. 1887, pag. 455; Ber. 20, pag. 1001. 795) REICHARDT, Ber. 8, pag. 807. 796) PAYEN, Jahresber. 1859, pag. 562; Compt. rend. 49, pag. 521; s. auch MORIN, Jahresber. d. Chem. 1880, pag. 1009; PORUMBARU, ebendas. pag. 1081. 797) R. W. BAUER, J. f. pr. Ch. (2) 30, pag. 382. 798) GREENISH, Ber. 14, pag. 2253; HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., pag. 278;

Archiv d. Pharm. (3) 20, pag. 241, 321. 799) HUÉPPE, Methoden der Bacterienforschung. Wiesbaden 1885, pag. 115. 800) SCHÜTZENBERGER, Ber. 7, pag. 192. 801) C. SCHMIDT, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 56. 802) FLÜCKIGER u. OBERMAYER, neues Repert. f. Pharm. 1868, pag. 350. 803) HÄDICKE, BAUER u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 302. 804) STEINBERG, Journ. f. pr. Chem. 25, pag. 381. — Q. Gummi, Pflanzenschleim. 805) BEHRENS, Hilfsbuch z. Ausführung mikroskopisch. Untersuchungen. Braunschweig 1883, pag. 314. 806) NEUBAUER, Journ. f. pr. Chem. 62, pag. 193. 807) GELIS, Journ. f. pr. Chem. 71, pag. 378. 807a) MASING, Archiv d. Pharm. (3) 15, pag. 216; Jahresber. d. Chem. 1879, pag. 905. 808) LÖWENTHAL u. HAUSMANN, Ann. Chem. Pharm. 89, pag. 112. 809) BARFOED, Org. Anal., pag. 229. 810) SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 58, 108; 6, pag. 612. 811) KILIANI, Ber. 13, pag. 2304. 812) CLAËSSON (KLASON), Ber. 14, pag. 1270. 813) SCHEIBLER, Ber. 17, pag. 1729. 814) v. LIPPMANN, Ber. 17, pag. 2238. 815) KILIANI, Ber. 15, pag. 36. 816) O'SULLIVAN, Ber. 17, Ref. pag. 170. 816a) GUYARD, Bull. Soc. chim. (2) 41, pag. 289. 817) GUÉRIN, Ann. chim. phys. (2) 49, pag. 283. 817a) BECHAMP, Compt. rend. 51, pag. 256. 818) GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 641. 819) SCHÜTZENBERGER u. NAUDIN, Cit. B., pag. 208, pag. 112. 820) FUDAKOWSKI, Ber. 11, pag. 1074. 821) FREMY, Compt. rend. 48, pag. 202; 49, pag. 561; Ann. Chem. Pharm. 67, pag. 290. 822) STÜDE, Ann. Chem. 131, pag. 244. 823) v. LIPPMANN, Org. d. Centr.-Ver. 18, pag. 33. 824) BODENBENDER u. PAULY, Zeitschr. d. Ver. 27, pag. 965. 825) R. W. BAUER, Journ. pr. Chem. (2) 34, pag. 47. 826) H. KILIANI, Ber. 19, pag. 3030. 827) GUÉRIN-VARRY, Cit. 817, pag. 274. 828) MARTIN in R. SACHSSE's Phytochemische Untersuchungen. Leipzig 1880, pag. 69. 829) C. SCHMIDT, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 33. 830) GUÉRIN-VARRY, Ann. chim. phys. (2) 49, pag. 248; 51, pag. 522. 831) FREMY, Journ. de Pharm. (3) 37, pag. 81. 832) v. SANDERSLEBEN in SACHSSE's Phytochemische Untersuchungen, pag. 90. 833) R. SACHSSE, Cit. A. 1. 834) BARFOED, Org. Anal., pag. 248. 835) BEHRENS, Hilfsb., Cit. 805, pag. 311. 836) WIESNER, Rohstoffe d. Pflanzenreichs. Leipzig 1873, pag. 45. 836a) C. SCHMIDT, Ann. Ch. 51, pag. 51. 837) KIRCHNER u. TOLLENS, Ann. Chem. 175, pag. 215. 837a) FRANK, Journ. f. pr. Ch. 95, pag. 479. 838) SACHSSE, Cit. A. 1, pag. 176. 839) GUÉRIN, Cit. 817, pag. 264. 840) FUDAKOWSKI, Cit. 820, pag. 1073. 841) KIRCHNER u. TOLLENS, Cit. 837, pag. 219. 842) R. W. BAUER, Journ. f. pr. Chem. (2) 30, pag. 387. 843) BRACONNOT, Journ. de chim. méd. 17, pag. 513 (1841). 844) C. SCHMIDT, Cit. 836a, pag. 41. 845) R. SACHSSE, Cit. A. 1, pag. 167. 846) GANS u. TOLLENS, Persönl. Mittheilung. 847) GMELIN-KRAUT, Handbuch 7, 1, pag. 654. 848) GMELIN-KRAUT, Handbuch, pag. 652; R. SACHSSE, Cit. A. 1, pag. 161. 849) C. SCHMIDT, Cit. 836a, pag. 29. 850) C. SCHMIDT, Cit. 836a, pag. 45. 851) KIRCHNER u. TOLLENS, Cit. 837, pag. 208. 852) MULDER, Journ. f. pr. Chem. 37, pag. 339. 853) GANS u. TOLLENS, Persönl. Mitth. 854) SCHLEYDEN, nach R. SACHSSE, Cit. A. 1, pag. 162. 855) FRANK, ebendas. pag. 163. 856) STÜDE,

Cit. 822, pag. 242. 857) STEINBERG, Journ. f. pr. Chem. 25, pag. 379. 858) POUMARÈDE u. FIGUIER, Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 29. 859) TH. THOMSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 19, pag. 146; Ber. 13, pag. 2168. 860) F. KOCH, s. Cit. 398; Pharmac. Zeitschr. f. Russland 1886, pag. 620 ff.; Ber. 20, Ref. pag. 145. 861) W. HOFFMEISTER, Landw. Vers.-Stat. 33, pag. 159. 861a) WIELER, s. KOCH, Cit. 860; Landw. Vers.-Stat. 32, pag. 307. — R. Cellulose bis Tunicin. 862) W. HENNEBERG, Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, sogen. Weender-Beiträge, 2. Heft, 1864, pag. 48. 863) F. SCHULZE, Chem. Centralbl. 1857, pag. 321; das. nach Festschr., Beiträge z. Kenntniss des Lignins. Rostock 1856. 864) W. HENNEBERG, Ann. Chem. Pharm. 146, pag. 130. 865) FRANK, Chemiker-Zeit. 10, pag. 1202, 1219. 866) ERDMANN, Journ. f. pr. Chem. 76, pag. 385. 867) BEHRENS, Hilfsbuch, pag. 244; J. SCHLOSSBERGER, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 373. 868) BERTHELOT, Bull. Soc. chim. (2) 43, pag. 611. 869) LEVALLOIS, Bull. Soc. chim. (2) 43, pag. 83, 613. 870) SCHLOSSBERGER, Cit. 867, pag. 369. 870a) GELIS, Ann. chim. phys. (3) 52, pag. 355. 871) GÖPPERT, Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 56. 872) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 16. 873) J. KÖNIG, Nahrungs- und Genussmittel, 2. Thl. 1880, pag. 270. 874) A. GIRARD, Ber. 12, pag. 2085; 14, pag. 2834. 875) BLONDEAU DE CAROLLES, Jahresber. d. Chem. 1863, pag. 567. 875a) Ders., Ann. Chem. Pharm. 52, pag. 412. 876) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2) 12, pag. 172. 877) HÖNIG u. SCHUBERT, Ber. 18, Ref. pag. 615. 878) BECHAMP, Journ. f. pr. Chem. 69, pag. 449. 879) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2) 12, pag. 172. 880) FLECHSIG, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 523. 881) BECHAMP, Compt. rend. 42, pag. 1213; 51, pag. 255. 882) CLAËSSON (KLASON), Journ. f. pr. Chem. (2) 20, pag. 19. 882a) KERN, Journ. f. Landwirthschaft 24, pag. 19. 883) MULDER, Journ. f. pr. Chem. 39, pag. 152. 884) BEHRENS, Hilfsbuch, pag. 239. 885) POUMARÈDE u. FIGUIER, Compt. rend. 23, pag. 918. 886) A. W. HOFMANN, Ann. Chem. 112, pag. 243. 887) BÖTTGER, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 498. 888) P. THENARD, Compt. rend. 52, pag. 444. 889) v. RECHENBERG, Journ. f. pr. Chem. (2) 22, pag. 23. 889a) KOCH, Pharmac. Zeit. f. Russland 1886, pag. 652. 890) J. POST, Grundriss d. chem. Technol. Berlin 1877, 2. Bd., pag. 653. 891) FRANCHIMONT, Ber. 16, pag. 1872. 892) CROSS u. BEVAN, Ber. 16, pag. 415. 893) BEHRENS, Hilfsbuch, pag. 301. 894) KÜGLER, Dissert., Halle 1884, pag. 33. 895) J. H. GLADSTONE, Journ. f. pr. Chem. 56, pag. 247. 896) MULDER, Jahresber. d. Chem. 1863, pag. 566. 897) VOGEL, Jahresber. 1858, pag. 481. 898) W. BROWN, Ann. Chem. Pharm. 55, pag. 223. 899) BOLLEY, Ann. Chem. 106, pag. 235. 900) BECHAMP, Ann. chim. phys. (3) 37, pag. 207; 46, pag. 351. 901) EDER, Ber. 13, pag. 169. 902) GMELIN-KRAUT, Org. Chem. 7, Thl. 1, pag. 614. 903) EDER, Cit. 901, pag. 184. 904) Ders., Ber. 18, Ref. pag. 471. 905) VIEILLE, Bull. Soc. chim. (2) 39, pag. 527. 906) POST, Cit. 890, pag. 125. 907) ABEL, Journ. f. pr. Chem. 101, pag. 488. 908) DE LUCA, Journ., f. pr. Chem. 85,

pag. 378; BONNET, ebendas., pag. 380. 909) SARRAU u. VIEILLE, Bull. Soc. chim. (2) 33, pag. 581. 910) BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem., 2. Aufl., pag. 859. 911) Pharmacop. Germ., 2. Aufl., D.-A., pag. 60. 912) POST, Cit. 890, pag. 126. 912a) Dr. G. MÜNDER in Göttingen, Persönl. Mittheilung. 913) Ber. 17, Ref. pag. 369. 914) C. SCHMIDT, Ann. Chem. Pharm. 54, pag. 318. 915) LÖWIG u. KÖLLIKER, Journ. f. pr. Chem. 39, pag. 439. 916) SCHÄFER, Ann. Chem. 160, pag. 312. 917) BERTHELOT, Compt. rend. 47, pag. 227. 918) FRANCHIMONT, Ber. 12, pag. 1938. 919) DRAGENDORFF, Analyse von Pflanzen u. Pflanzentheilen. Göttingen 1882, pag. 258. 920) FREMY u. TERREIL, Bull. soc. chim. (2) 9, pag. 436. 921) FREMY, Bull. soc. chim. (2) 37, pag. 409. 922) J. ERDMANN, Ann. Chem. Suppl. 5, pag. 223; 138, pag. 1. 923) BENTE, Ber. 8, pag. 476. 924) WIESNER, s. BEHRENS, Hilfsbuch, pag. 284; s. auch DÖPPING, Ann. Chem. Pharm. 45, pag. 286. 924a) GMELIN-KRAUT, Organ. Chem 7, Thl. 1, pag. 593. 925) v. HÖHNEL, Wien. Akad. Ber. 76, Abth. 1, 1877. 926) KUGLER, Dissert. über das Suberin. Halle 1884. 927) SIEWERT, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 383; s. auch 926. — S. Pectinstoffe. 928) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 5. 929) CHODNEW, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 355. 929a) WAGNER u. TOLLENS, Ann. Chem. Pharm. 171, pag. 355. 930) R. W. BAUER, Journ. f. pr. Chem. (2) 30, pag. 369. 930a) STANFORD, Ber. 16, pag. 1686. 931) MARTIN in SACHSSE's phytochem. Unters., Cit. 828, pag. 73. 932) MULDER, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 278; 15, pag. 293. 933) POUMARÈDE u. FIGUIER, Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 31. 933a) REICHARDT, Arch. d. Pharm. (3) 10, pag. 116; Jahresber. d. Chem. 1877, pag. 905. 934) CHODNEW, Cit. 929, pag. 393. 935) STÜDE, Ann. Chem. 131, pag. 250. 936) REICHARDT, Ber. 8, pag. 807. 937) V. REGNAULT, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 270. 938) FREMY, Cit. 928, pag. 30. 939) MULDER, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 285. 940) CHODNEW, Cit. 929, pag. 361. 941) FREMY, Cit. 928, pag. 39. 942) SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 59; 6, pag. 618. 943) FREMY, Cit. 928, pag. 40; Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 18. 944) CHODNEW, Cit. 929, pag. 388, 391. 945) ROCHLEDER u. v. PAYR, Journ. f. pr. Chem. 69, pag. 214; ROCHLEDER u. L. MAYER, ebendas., pag. 216. 946) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Journ. f. pr. Chem. 56, pag. 100. 947) ROCHLEDER, Journ. f. pr. Chem. 72, pag. 394. — T. Arabinose bis Bergenin. 948a) SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 58, 108; 6, pag. 612. 948b) Ders., Ber. 17, pag. 1729. 949) CLAËSSON (KLASON), Ber. 14, pag. 1271. 950) MARTIN in SACHSSE's phytochem. Unters., pag. 69. 951) R. W. BAUER, Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 47. 952) H. KILIANI, Ber. 19, pag. 3030. 953) v. SANDERSLEBEN in SACHSSE's phytochem. Unters., pag. 90. 954) O'SULLIVAN, Ber. 17, Ref. pag. 170. 954a) GUÉRIN, Ann. chim. phys. (2) 49, pag. 258. 955) v. LIPPMANN, Ber. 17, pag. 2238. 956) GROTH, Ber. 6, pag. 615. 957) KILIANI, Ber. 20, pag. 345. 957a) STONE u. TOLLENS, Chemiker-Zeitung 11, No. 51, pag. 772. 958) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 18, pag. 2905. 958a) STONE u. TOLLENS, Chemiker-Zeitung. 959) SCHEIBLER, Ber. 18, pag. 1321,

Anmerk. 960) KILIANI, Ber. 20, pag. 1233. 961) BUTLEROW, Ann. Chem. Pharm. 120, pag. 295. 962) TOLLENS, Ber. 15, pag. 1629; Landw. Vers.-Stat. 1883, pag. 381. 963) O. LÖW, Journ. f. pr. Chem. (2) 33, pag. 321; (2) 34, pag. 51. 964) C. WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 707, 2135. 965) RENARD, Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 289, 311; s. auch HENNINGER, Ber. 8, pag. 1344; 9, pag. 449; 10, pag. 495. 966) CARIUS, Ann. Chem. Pharm. 136, pag. 323. 967) O. LÖW, Cit. 963, pag. 341. 968) WEHMER, Dissert., Göttingen 1886, pag. 50. 969) MARCHAND, Journ. f. pr. Chem. 50, pag. 34, Anmerk. 970) C. WEHMER, Cit. 968, pag. 51. 971) SCHEERER, Journ. f. pr. Chem. 50, pag. 32. 972) CLOËTTA, Ann. Chem. 99, pag. 289; W. MÜLLER, Ann. Chem. Pharm. 103, pag. 140; LIMPRICHT, Ann. Chem. 130, pag. 300. 973) KRUKENBERG, Jahresb. f. Th. Ch. 1881, pag. 340, citirt nach BEILSTEIN, org. Chem., 2. Aufl., pag. 839. 974) GALLOIS, FRES. Zeitschr. 4, pag. 264. 975) KÜLZ, FRES. Zeitschr. 16, pag. 135. 976) VOHL, Ann. Chem. Pharm. 99, pag. 125; 101, pag. 50. 977) MARMÉ, Ann. Chem. Pharm. 129, pag. 222. 978) NEUBAUER, FRES. Zeitschr. 12, pag. 45. 979) TANRET u. VILLIERS, Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 389. 890) NEUBAUER u. v. CANSTEIN, Ber. 6, pag. 1411. 981) HILGER, Ann. Chem. Pharm. 160, pag. 333. 981 a) FICK u. KOBERT, Chemiker-Zeit. 1887, pag. 676. 982) MAQUENNE, Bull. Soc. chim. (2) 47, pag. 291; Ber. 20, Ref. pag. 108. 984) TOLLENS, Ber. 15, pag. 1633. 985) Ders., Ann. Chem. 227, pag. 229; WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 707. 986) VOHL, Ber. 9, pag. 984. 987) NIETZKI u. BENCKISER, Ber. 18, pag. 499, 1833. 987a) Ebendas., pag. 1842. 988) VOHL, Ber. 7, pag. 106; Ann. Chem. Pharm. 105, pag. 332. 988 a) GARREAU u. MACHELART, Jahresber. f. Chem. 1880, pag. 1072. 989) STÄDELER u. FRERICHS, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 48. 990) A. GIRARD, Bull. soc. chim. (2) 11, pag. 498; Compt. rend. 67, pag. 820; 77, pag. 995; Ber. 6, pag. 1314. 991) CHAMPION, Bull. soc. chim. (2) 16, pag. 301; Compt. rend. 73, pag. 114. 992) GIRARD, Compt. rend. 73, pag. 426. — U. Isodulcit bis Quercit. 993) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3) 37, pag. 392. 994) DESSAIGNES, Ann. Chem. Pharm. 81, pag. 103, 251. 995) HOMANN, Ann. Chem. Pharm. 190, pag. 282. 996) PRUNIER, Ann. chim. phys. (5) 15, pag. 1; Bull. soc. chim. (2) 29, pag. 312; 32, pag. 22. 997) DESSAIGNES, Compt. rend. 33, pag. 308, 462. 998) SCHEIBLER, Ber. 5, pag. 845. 999) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 83. 1000) PRUNIER, Cit. 996, pag. 48. 1001) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 76. 1002) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. 7, pag. 609. 1003) HLASIWETZ u. PFAUNDLER, Ann. Chem. Pharm. 127, pag. 362. 1004) C. LIEBERMANN u. HÖRMANN, Ann. Chem. 196, pag. 323; KRUIS, s. ebendas. pag. 333. 1005) BEREND, Ann. Chem. 196, pag. 328. 1006) RIGAUD, Ann. Chem. 90, pag. 292. 1007) W. WILL, Ber. 18, pag. 1316; 20, pag. 297. 1008) DEHN, Zeitschr. d. Ver. 15, pag. 562; citirt nach Jahresber. f. Zuckerfabr. 5, pag. 137. 1009) W. WILL, Ber. 20, pag. 1186. 1009 a) B. RAYMAN, Bull. Soc. chim. (2) 47, pag. 668. 1010) WEBSKY, Ber. 18, pag. 1318; HIRSCHWALD, Ann. Chem. 196, pag. 330.

1011) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 1089, 1091. 1012) C. LIEBERMANN u. HAMBURGER, Ber. 12, pag. 1186. 1012a) HERRIG, Chemiker-Zeitung 1887, Rep. pag. 145. 1013) MALIN, Ann. Chem. Pharm. 145, pag. 197. — V. Mannit. 1014) GMELIN-KRAUT, Org. Chem. 7, Abth. 1, pag. 785. 1015) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 67, pag. 83. 1016) A. MUNTZ, Ber. 6, pag. 451. 1017) THÖRNER, Ber. 12, pag. 1635. 1018) STENHOUSE, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 349. 1018a) JAFFÉ, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 297. 1019) SCHEIBLER, Ber. 6, pag. 622. 1019a) DRAGENDORFF, Jahresber. d. Chem. 1879, pag. 854. 1020) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 83. 1021) KRUSEMAN, Over de betreckingen etc., Dissert. Haarlem 1876; Ber. 9, pag. 1465; MUNTZ u. AUBIN, Ber. 10, pag. 93. 1022) A. WACHTEL, Org. d. Centr.-Ver. 15, pag. 340 (1877). 1022a) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 363. 1023) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 562. 1024) LANDOLT, Opt. Drehungsverm., pag. 213. 1025) KLEIN, Ber. 12, pag. 2267; Bull. soc. chim. (2) 29, pag. 357. 1026) ERLENMEYER u. WANKLYN, Ann. Chem. Pharm. 135, pag. 132. 1027) CARLET, Compt. rend. 51, pag. 137. 1028) PABST, Ber. 13, pag. 2425. 1029) HECHT u. IWIG, Ber. 14, pag. 1760. 1030) P. THENARD, Compt. rend. 52, pag. 444. 1030a) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 832. 1031) BUTLEROW, Ann. Chem. Pharm. 111, pag. 247. 1032) ERLENMEYER u. WANKLYN, Ann. Chem. Pharm. 135, pag. 129; HECHT, Ann. Chem. Pharm. 165, pag. 147; UPPENKAMP, Ber. 8, pag. 55; SCHORLEMMER, Ann. Chem. 199, pag. 141. 1033) BELL, Ber. 12, pag. 1274. 1034) HENNINGER, Ber. 7, pag. 264; s. a. Ber. 2, pag. 39; 6, pag. 1262. 1035) FAUCONNIER, Bull. soc. chim. (2) 42, pag. 194. 1036) SCICHILONE u. DENARO, Ber. 16, pag. 426. 1037) R. SACHSSE, Ber. 4, pag. 837. 1038) J. EFFRONT, Ber. 18, Ref. pag. 383. 1038a) BODENBENDER, Zeitschr. f. Chem. 1864, pag. 724. 1039) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 50, pag. 372, 348. 1039a) UBALDINI, Ann. chim. phys. (3) 57, pag. 213. 1040) HIRZEL, Ann. Chem. Pharm. 131, pag. 50; s. auch GMELIN-KRAUT, Handbuch 7, Abth. 1, pag. 793. 1041) BRENDECKE, Cit. F. 495, pag. 93. 1042) SMOLKA, Ber. 18, pag. 330. 1043) GRIMAUX, Bull. soc. chim. (2) 42, pag. 209. 1044) G. BOUCHARDAT, Bull. soc. chim. (2) 19, pag. 199. 1045) A. SSIWOLOBOFF, Ber. 17, Ref. pag. 282; 19, Ref. pag. 297. 1046) KNOP u. SCHNEDERMANN, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 132. 1046a) ROCHLEDER, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 728. 1047) FAVRE, Ann. Chem. Pharm. 52, pag. 311; Ann. chim. phys. (3) 11, pag. 71. 1048) P. CLAËSSON (KLASON), Cit. B. 204, pag. 10. 1049) KLEIN, Bull. soc. chim. (2) 29, pag. 363. 1050) STRECKER, Ann. Chem. Pharm. 73, pag. 59; KNOP, ebendas. 74, pag. 347. 1051) BERTHELOT, Bull. soc. chim. (2) 43, pag. 538. 1052) KRUSEMAN, Ber. 9, pag. 1468; BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (5) 6, pag. 125. 1053) SOKOLOFF, Bull. soc. chim. (2) 38, pag. 138. 1054) DESSAIGNES, Compt. rend. 33, pag. 462. 1054a) KNOP, Journ. f. pr. Chem. 48, pag. 362. 1055) GRANGE, Bull. soc. chim. (2) 12, pag. 104. 1056) FRANCHIMONT, Ber. 11, pag. 2059. 1057) BERTHELOT, Chim. org. 2, pag. 177 ff. 1057a) G. BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (5) 6,

pag. 102. 1058) FAUCONNIER, Bull. soc. chim. (2) 36, pag. 642; 41, pag. 119; ALEKIN, Bull. soc. chim. (2) 42, pag. 328. 1059) VIGNON, Ann. chim. phys. (5) 2, pag. 459. 1060) FAUCONNIER, Bull. soc. chim. (2) 42, pag. 194. 1061) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 57, pag. 312. 1062) GEUTHER, Ann. Chem. 221, pag. 59. — W. Dulcit u. s. w. 1063) LAURENT, Journ. f. pr. Chem. 49, pag. 403. 1064) JAQUELAIN, GMELIN-KRAUT, Handb. 7, Abth. 1, pag. 812. 1065) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 41, pag. 452. 1066) EICHLER, Chem. Centralbl. 1859, pag. 522. 1067) KUBEL, Journ. f. pr. Chem. 85, pag. 372. 1068) v. GILMER, Ann. Chem. Pharm. 123, pag. 372. 1069) HECHT, Ann. Chem. Pharm. 165, pag. 148. 1070) ERLENMEYER u. WANKLYN, Ann. Chem. Pharm. 135, pag. 132. 1071) BERTHELOT, Chim. org. 2, pag. 209. 1071a) FUDAKOWSKI, Ber. 9, pag. 1603. 1072) HÄDICKE u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 316. 1073) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 1091. 1074) BECHAMP, Compt. rend. 51, pag. 257. 1074a) G. BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (4) 27, pag. 145. 1075) CLAËSSON (KLASON), Cit. B. 204, pag. 15. 1076) BERTHELOT, Cit. 1071; Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 77. 1077) MÜNTZ u. MARCANO, Bull. soc. chim. (2) 42, pag. 289. 1078) J. BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (4) 26, pag. 376. 1078a) VINCENT, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 218. 1079) SCHEIBLER, Ber. 18, pag. 1321, Anmerk. 1080) H. KILIANI, Ber. 20, pag. 1233. 1081) SCHEIBLER, Ber. 17, pag. 1732. 1082) SCHMIEDEBERG, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 121. 1083) DRAGENDORFF, Analyse von Pflanzen u. Pflanzentheilen. Göttingen 1882, pag. 87, 90, 93. 1084) SCHUPPE, Beiträge zur Chemie des Holzgewebes, citirt nach 1085. 1085) WIELER, Landw. Vers.-Stat. 35, pag. 342. 1086) DRAGENDORFF, Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Ehst- u. Kurlands, 2. Ser., Bd. 8. Dorpat 1882 (1878); citirt nach 1085, pag. 344. 1087) J. KÖNIG, Landw. Vers.-Stat. 16, pag. 415. 1088) WIELER, Landw. Vers.-Stat. 35, pag. 356. 1089) DRAGENDORFF u. KUBLY, Zeitschr. f. Chemie 1866, pag. 411. 1090) KEUSSLER, Dissertation, Riga; citirt nach 1091. 1091) SEIDEL, Dorpater Dissertation, woselbst weitere bez. Angaben. — X. Citate verschiedener Art. 1092) VINCENT u. DELACHANAL, Bull. soc. chim. (2) 48, pag. 113. 1093) RASCHEN, Ann. Chem. 239, pag. 229. 1094) RODER, Ann. Chem. 236, pag. 172. 1095) C. LIEBERMANN u. BERGAMI, Ber. 20, pag. 2247. 1096) V. MEYER u. E. SCHULZE, Ber. 17, pag. 1554; RISCHBIETH, Ber. 20, pag. 2673. 1097) GRIMAUX u. LEFÈVRE, Bull. soc. chim. (2) 46, pag. 250. 1098) SCHIFF, Ann. Chem. Pharm. 140, pag. 123; SSOROKIN, Ber. 19, pag. 298. 1099) WISLICENUS, Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen. Leipzig 1887. 1100) BERTHELOT u. RECOURA, Ber. 20, Ref. pag. 445; Compt. rend. 104, pag. 1571. 1101) SCHMÖGER, Journ. f. Landwirthsch. 1880, pag. 179. 1102) MAQUENNE, Bull. soc. chim. (2) 43, pag. 530. 1103) GANS u. TOLLENS, SOHST u. TOLLENS, Tagebl. d. Naturf.-Vers. Wiesbaden 1887, pag. 87; Chemiker-Zeitung 11, pag. 1178. 1104) ROTONDI u. ZECHINI, s. v. LIPPMANN in Dtsche. Zuckerindust. 1887, pag. 1091. 1105) SELI-

WANOFF, Ber. 20, pag. 181. 1106) BEYER, Landw. Vers.-Stat. 7, pag. 355. 1107) PILLITZ, FRES. Zeitschr. f. anal. Ch. 10, pag. 456. 1108) WOLFF, Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 18, pag. 257. 1109) TOLLENS, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Indust. 32, pag. 712. 1110) SCHUNK, Journ. f. pr. Chem. 66, pag. 321; s. ferner ebendas., Bd. 73, 74, 75. 1111) SCHUNK u. RÖMER, Ber. 12, pag. 2311. 1112) RENNIE, Journ. of the chem. soc. 1887, pag. 636. 1113) IHL, Chemiker-Zeit. 1885, pag. 451. 1114) HESSE, Ann. Chem. 234, pag. 245. 1115) HABERMANN u. HÖNIG, Wien. Akad. Ber. 86 (2), pag. 571; 89 (2), pag. 693. 1116) SMOLKA, Monatsh. f. Chem. 8, pag. 1. 1117) BRÜCKE, Wien. Akad. Ber. 72 (3), pag. 20. 1118) AD. MEYER, Landw. Vers.-Stat. 18, pag. 428. 1119) NIEDSCHLAG, Deutsche Zuckerindustrie 1887, pag. 159. 1120) HORSIN-DÉON, Bull. soc. chim. (2) 17, pag. 155. 1121) RISCHBIETH, Ber. 20, pag. 2673. 1122) HERMBSTÄDT, GEHLEN's Journ. f. Chem., Phys., Min. 8, pag. 589 (1809). 1123) HERZFELD u. NIEDSCHLAG, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. 37, pag. 422. 1124) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 32, pag. 498. 1125) STAMMER, Jahresber. f. Zuckerfabr. 5, pag. 227. 1126) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 219, 220. 1127) BEIER, Jahresber. f. Zuckerfabr. 5, pag. 139. 1128) DIECK u. TOLLENS, Ann. Chem. 198, pag. 246. 1129) REINSCH, Neues Jahrb. f. Pharm. 18, pag. 337 (1862). 1130) GUNNING, Zeitschr. d. Ver. 27, pag. 895. 1131) HÖNIG u. SCHUBERT, Wien. Akad. Ber. 96 (2), pag. 685. 1132) ZULKOWSKY, Wien. Akad. Ber. 77 (2), pag. 647. 1133) WIESNER, Monatsh. f. Chem. 6, pag. 592. 1134) HÖNIG u. SCHUBERT, Wien. Akad. Ber. 96 (2), pag. 653. 1135) BURCKHARDT, Chemiker-Zeit. 1877, pag. 1158. 1136) VOIT, Zeitschr. f. Biologie 5, pag. 79; VOIT u. PETTENKOFER, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, pag. 373. 1137) HENNEBERG, Landw. Vers.-Stat. 20, pag. 393. 1138) B. SCHULZE, Landw. Jahrb. v. THIEL 12, pag. 56. 1139) SOXHLET, Centralbl. f. Agric.-Ch. 1881, pag. 674. 1140) MEISSL, STROHMER u. LORENZ, Zeitschr. f. Biologie 22, pag. 63. 1141) TSCHIRWINSKY, Landwirthsch. Vers.-Stat. 29, pag. 317. 1142) CHANIEWSKY, Zeitschr. f. Biologie 20, pag. 179. 1143) RUBNER, Zeitschr. f. Biologie 22, pag. 272. 1144) H. v. LIEBIG, Jahresber. f. Thier-Chem. 11, pag. 54. 1145) ERLENMEYER u. v. PLANTA-REICHENAU, s. Cit. 1138, pag. 64. 1146) MICHAUD, Bull. soc. chim. (2) 46, pag. 305. 1147) STINGL u. MORAWSKI, Monatsh. f. Chem. 7, pag. 176; 8, pag. 82; LEVALLOIS, Compt. rend. 90, pag. 1293; 93, pag. 281; MEISSL u. BÖCKER, Ber. 16, pag. 1888. 1148) ALEKHIN, Bull. soc. chim. (2) 46, pag. 824. 1149) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 2566. 1150) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 810. 1151) v. SCHNEIDER, Ann. Chem. Pharm. 162, pag. 235. 1152) PETIT, Ber. 8, pag. 1595. 1153) VOGEL, Ber. 15, pag. 2271. 1154) BIRNBAUM, Kurzes Lehrbuch d. landw. Gewerbe. Braunschweig 1886. 1155) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 19, pag. 1920; 20, pag. 217, 2566. 1156) LEO, Chem.-Zeit. 1887, Rep. pag. 234. 1157) MUNTZ, Compt. rend. 94, pag. 454; Ber. 19, Ref. pag. 299. 1158) DUBRUNFAUT, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 99. 1159) KANONNIKOFF, Ber. 16, pag. 3047. 1160) GIRARD u. DE LUYNES, Compt. rend. 80, pag. 1355; CALDERON, Compt. rend. 83, pag. 393.

1261) J. SEYFFART, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Industrie 3, pag. 130. 1162) BEHR, Ebend. 19, pag. 173. 1163) COURTONNE, Chemiker-Zeit. 11, Rep. pag. 259; SCHEIBLER, Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 617; Zeitschr. d. Ver. 17, pag. 210. 1164) TOLLENS, Zeitschr. d. Ver. 32, pag. 712. 1165) FLEISCHMANN, Das Molkereiwesen. Braunschweig 1875, pag. 1059. 1166) FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 2575. 1167) GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 2212. 1168) WOLFF, Deutsche Zuckerindustrie 1887, pag. 1413. 1169) STONE u. TOLLENS, Cit. 1103. 1170) WEHMER, Ber. 20, pag. 2614. 1171) SCHUBERT, Monatsh. f. Chem. 5, pag. 472. 1172) MÄRCKER, Handb. d. Spiritusfabrikation, 4. Aufl., Berlin 1886. 1173) E. SCHULZE u. UMLAUFF, Landw. Jahrb. 5, pag. 823; SIEWERT, Jahresber. d. Agric.-Chem. 11/12, pag. 519. 1174) BOSTOCK, GEHLEN's Journ. f. Chem., Phys., Miner. 8, pag. 587 (1809). 1175) GOTTLIEB, Ann. Chem. Pharm. 75, pag. 50. 1176) HABERMANN, Ann. Chem. 172, pag. 14. 1177) IHL, Chemiker-Zeit. 1887, pag. 2, 19. 1178) FREMY, Compt. rend. 48, pag. 202; 49, pag. 561; Chem. Centralb. 1860, pag. 4. 1179) KILIANI, Ber. 20; pag. 343, 2710. 1180) SMOLKA, Monatsh. f. Chem. 6, pag. 198. 1181) LORIN, Bull. soc. chim. (2) 48, pag. 235. 1182) MAQUENNE, Ebend. (2) 48, pag. 58, 162. 1183) RAYMAN u. KRUIS, Ebend. (2) 48, pag. 632. 1184) LÖW, Ber. 20, pag. 141, 3039. 1185) HERZIG, Ber. 20, Ref. pag. 480. 1186) DANILEWSKY, Ber. 13, pag. 2132. 1187) C. LIEBERMANN u. GIESEL, Ber. 16, pag. 934; 17, pag. 872. 1188) TESSMER, Ber. 18, pag. 971. 1189) Ders., Ber. 18, pag. 2606. 1190) HOFFMEISTER, Tagebl. d. Naturforscher-Vers. Wiesbaden 1887, pag. 193; WIELER, Ebendas. 1191) DOMAC, Monatsh. f. Chem. 2, pag. 309. 1192) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 47, pag. 330.

Literatur
zum zweiten Theil.

[Pseudosaccharin. 1) FAHLBERG u. REMSEN, Ber. 12, pag. 469. FAHLBERG u. LIST, Ber. 20, pag. 1596, wo mehr amerikanische Citate; Patent von FAHLBERG u. LIST, Ber. 19, pag. 374, 471.] Saccharine. 2) PELIGOT, Compt. rend. 89, pag. 918; 90, pag. 1141; Ber. 13, pag. 196, 1364. 3) SCHEIBLER, Ber. 13, pag. 2212; CUISINIER, Bull. soc. chim. (2) 38, pag. 513. 4) KILIANI, Ber. 15, pag. 2954; Ann. Chem. 218, pag. 361. 5) v. LIPPMANN, Ber. 13, pag. 1826. 6) DES CLOISEAUX, Bull. soc. chim. (2) 35, pag. 439. 7) BERTHELOT, Ber. 13, pag. 198. 8) KILIANI, Ber. 15, pag. 701. 9) SCHEIBLER, Ber. 16, pag. 3011. 10) Ders., Ber. 13, pag. 2216; LIEBERMANN u. SCHEIBLER, Ber. 16, pag. 1821. 11) KILIANI, Ann. Chem. 218, pag. 361. 12) HERRMANN u. TOLLENS, Ber. 18, pag. 1333. 13) TESSMER, Ber. 18, pag. 2607. 14) SCHEIBLER, Ber. 13, pag. 2217. 15) CUISINIER, Moniteur scientif. Quesneville (3) 12, pag. 520, s. Cit. 3. 16) KILIANI, Ber. 16, pag. 2605; 18, pag. 631. 17) WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19,

pag. 707. 18) WEHMER, Dissert. Göttingen 1886, pag. 24. 19) DUBRUNFAUT, Monit. scientif. 1882, pag. 520, citirt nach KILIANI, Ber. 18, pag. 631. 20) KILIANI, Ber. 16, pag. 2625; 18, pag. 644 u. 1555. — Glyconsäuren. 21) WISLICENUS, Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch isomeren ungesättigten Verbindungen. Leipzig 1887. 22) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. 155, pag. 123. 23) HABERMANN, Ann. Chem. 162, pag. 297. 24) Ders., Ann. Chem. 172, pag. 11. 25) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 182. 26) CHITTENDEN, Ann. Chem. 172, pag. 206. 27) HÖNIG, Ber. 14, Ref. pag. 998; Monatsh. f. Chem. 1, pag. 48; Wien. Akad. Ber. 78, 2. Abth., pag. 704; 80, 2. Abth., pag. 1047. 28) VOLPERT, Ber. 19, pag. 2621. 29) FUDAKOWSKI, Ber. 9, pag. 42. 30) GRIESSHAMMER, Arch. d. Pharm. (3) 15, pag. 193. 31) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 335. 32) BOUTROUX, Compt. rend. 86, pag. 605; 91, pag. 236. 33) KILIANI, Ber. 14, pag. 2529; Ann. Chem. 205, pag. 185. 34) KILIANI u. KLEEMANN, Ber. 17, pag. 143, 1296. 35) FITTIG, Ann. Chem. 159, pag. 111. 36) HLASIWETZ, Ann. Chem. 158, pag. 253. 37) BARTH u. HLASIWETZ, Ann. Chem. 122, pag. 196. 38) KILIANI, Ber. 13, pag. 2307. 39) Ders., Ber. 18, pag. 1552. 40) BAUER, Journ. f. pr. Chem. 30, pag. 367; Ber. 18, Ref. pag. 114. 41) KILIANI, Ber. 14, pag. 2529. 42) Ders., Ber. 14, pag. 651. 43) KILIANI, Ber. 19, pag. 3033; 20, pag. 339. 44) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. 118, pag. 257. 45) BAUER, Journ. f. pr. Chem. 30, pag. 367; 34, pag. 46; Ber. 18, Ref. pag. 114; 19, Ref. pag. 603. 46) KILIANI, Ber. 19, pag. 3029. 47) Ders., Ber. 20, pag. 346. — Zuckersäuren. 48) SCHEELE, Opuscula chem. et phys. Leipzig 1798, pag. 203. 49) GUÉRIN-VARRY, a) Ann. Chem. 8, pag. 24; b) Ann. chim. phys. (2) 49, pag. 280; c) Ann. chim. phys. (2) 52, pag. 318; d) Ann. chim. phys. (2) 65, pag. 332. 50) HEINTZ, POGG. Ann. 61, pag. 315; 105, pag. 235; Ann. Chem. 51, pag. 183; POGG. Ann. 111, pag. 165, 291. 51) SOHST u. TOLLENS, Chem. Zeit. 11, pag. 99; Tagebl. d. Nat. Vers. Wiesbaden 1887, pag. 87. SOHST, Dissert. Göttingen 1887. 52) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 172. 53) LIEBIG, Ann. Chem. 113, pag. 1, 3. 54) REICHARDT, s. v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 188. 55) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 162. 56) GANS u. TOLLENS, Pers. Mittheilung. 57) HÖNIG, Wien. Akad. Ber. 78, 2. Abth., pag. 704. 57a) SIEWERT, Jahresber. f. Chem. 1859, pag. 549; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. v. GIEBEL u. HEINTZ 14, pag. 337. 58) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 358. 59) ERDMANN, Ann. Chem. 21, pag. 1. 60) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 355; CARLET, Compt. rend. 53, pag. 343; Zeitschr. f. Chem. 1862, pag. 80. 61) KILIANI, Ber. 14, pag. 2529. 62) DE LA MOTTE, Ber. 12, pag. 1573. 62a) HORNEMANN, Journ. f. pr. Chem. 89, pag. 305. 63) BELL, Ber. 12, pag. 1271. 64) HEINTZ, a) POGG. Ann. 105, pag. 211; b) ebend. 106, pag. 93; 111, pag. 173. 65) BELL, Ber. 10, pag. 1962. 66) LIEBIG, Ann. Chem. 113, pag. 1; HESS, Ann. Chem. 26, pag. 1; 30, pag. 302; THAULOW, Ann. Chem. 27, pag. 113; HEINTZ, POGG. Ann. 111, pag. 165, 291.

67) BALTZER, Ann. Chem. 149, pag. 241. 68) KLEIN, Bull. soc. chim. (2) 41, pag. 20. 69) HEINTZ, POGG. Ann. 106, pag. 93. 70) SCHEELE, Opuscula chemica et physica, Leipzig 1789, pag. 111. 71) FOURCROY in LAUGIER, Ann. Chimie (1) 72, pag. 87. 72) KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 222; KENT, Dissert., Göttingen 1884. 73) GUCKELBERGER, Ann. Chem. 64, pag. 348, Anmerk. 74) LIMPRICHT u. ROHDE, Ann. Chem. 165, pag. 253. 75) HEINZELMANN, Ann. Chem. 193, pag. 184; SEELIG, Ber. 12, pag. 1081; KLINCKHARDT, Journ. f. pr. Chem. (2) 25, pag. 41. 76) MILLON, Compt. rend. 19, pag. 271. 77) CRUM-BROWN, Ann. Chem. 125, pag. 20, s. a. HEINZELMANN, Cit. 75. 78) PAAL u. TAFEL, Ber. 18, pag. 456. 79) WICHELHAUS, Ann. Chem. 135, pag. 250. 80) LIÈS-BODARD, Ann. Chem. 100, pag. 325. 81) BODE, Ann. Chem. 132, pag. 95. 82) LIMPRICHT, Ann. Chem. 165, pag. 253. 83) Ders., Ann. Chem. 165, pag. 263. 84) ADOR, Ber. 4, pag. 627. 85) MEILLY u. LIEBERMANN, Ber. 6, pag. 246. 86) HAGEN, POGG. Ann. 71, pag. 531. 87) HESS sowie THAULOW, Cit. 66. 88) GMELIN-KRAUT, Handbuch 5, pag. 877. 89) SCHMIDT u. COBENZL, Ber. 12, pag. 600. 90) LICHTENSTEIN, Ber. 14, pag. 2094. 91) SCHWANERT, Ann. Chem. 116, pag. 257. 92) GOLDSCHMIDT, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 280. 93) TROMMSDORFF, TROMMSDORFF's Journ. der Pharm. 17, pag. 59 (1808); TROMMSDORFF's neues Journ. der Pharm. 7, pag. 3 (1823). 94) BELL, Ber. 10, pag. 1861. 95) KÖTTNICK, s. LICHTENSTEIN, Ber. 10, pag. 933. 96) MALAGUTI, Ann. chim. phys. (2) 63, pag. 86. 97) WERIGO, Ann. Chem. 129, pag. 195. 98) JOHNSON, Journ. f. pr. Chem. 64, pag. 157. 99) MALAGUTI, Compt. rend. 22, pag. 854. 99a) BÜLOW, Ann. Chem. 236, pag. 196. 100) MALAGUTI, Ann. chim. phys. (2) 60, pag. 197; LAUGIER, Ann. chim. (1) 72, pag. 92. 101) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. 17, pag. 246; 19, pag. 1257. 102) KILIANI, Ber. 20, pag. 339, 2712. 103) HABERMANN, Ber. 13, pag. 1362; Wien. Akad. Ber. 80, pag. 735. 104) PRZYBYTEK, Ber. 14, pag. 2072. — Glycuronsäure. 105) BAEYER, Ann. Chem. 155, pag. 264. 106) HAAS, MALY's Jahresber. f. Thierchemie 6, pag. 146; GALIPPE, Ebend. 10, pag. 219. 107) FLÜCKIGER, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, pag. 353. 108) THIERFELDER, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, pag. 163. 109) v. MERING, Ueber Diabetes mellitus, Verhandl. d. 6. Congresses f. innere Medicin zu Wiesbaden 1887. 110) SPIEGEL, Ber. 15, pag. 1964. 111) KÜLZ, Zeitschr. f. Biologie 23, pag. 476. 112) THIERFELDER, Unters. über die Glycuronsäure, Strassburg 1887, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, pag. 388. 113) v. MERING, Ber. 15, pag. 1019. 114) SCHMIEDEBERG u. H. MEYER, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 422. 115) GROTH u. GRÜNLING, Ber. 15, pag. 1966. 116) KÜLZ, Zeitschr. f. Biologie 23, pag. 476. 117) THIERFELDER, Ber. 19, pag. 3148. 118) v. MERING u. MUSCULUS, Ber. 8, pag. 640, 662. 119) E. KÜLZ, PFLÜGER's Arch. f. Physiol. 28, pag. 506. 120) R. KÜLZ, PFLÜGER's Arch. f. Physiol. 30, pag. 221. 121) FLÜCKIGER, Cit. 107, pag. 347. 122) THIERFELDER u. v. MERING, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, pag. 511. 123) WIEDEMANN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 6, pag. 230, citirt nach

Cit. 114. 124) JAFFÉ, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, pag. 47. 125) KOSSEL, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, pag. 296. 126) FLÜCKIGER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 323. 127) SUNDVIK, Ber. 19, Ref. pag. 762. 128) KÜLZ, Jahresber. f. Thierchem. 12, pag. 90. 129) PELLACANI, Jahresber. f. Thierchem. 14, pag. 240; Ber. 17, pag. 179. 130) KÜLZ sowie HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, pag. 426 131) KÜLZ, Zeitschr. f. Biologie 23, pag. 479.

Literatur-Nachtrag bis Februar 1888.

Folgende ganz neue Arbeiten konnten nicht mehr in das Buch eingefügt werden:

BOURQUELOT, Comptes rendus 106, pag. 283. Galactose gährt nicht mit Hefe (ohne Hefenahrung), falls sie ganz rein ist, bei Gegenwart von etwas Dextrose oder Lävulose aber gährt sie vollständig.

BURCKHARDT, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 19, pag. 132. Stärkebestimmung neben Dextrin u. s. w. mit Gerbsäure und Alkohol.

BURCKHARDT, Neue Zeitschr. für Rübenz.-Ind. 20, pag. 16. Raffinosegewinnung mit Strontian.

BÜLOW, Ann. Chem, 236, pag. 196. Hydrazid der Schleimsäure.

DUCLAUX, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 960. Einwirkung von Sonnenlicht auf Zuckerarten.

EKSTRAND u. JOHANSON, Ber. 20, pag. 3310. Ueber Graminin, d. h. dem Irisin, Triticin, Sinistrin, Scillin ähnliche amorphe linksdrehende Kohlenhydrate aus Phleum pratense, Baldingera arundinacea, Dracaena australis.

E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 3384. Ueber Acroleïnbibromid und die daraus erhaltenen Phenylacrosazone, sowie über Glycerinoxydation mit Soda und Brom, es wurden α-Acrosazon von 210—217° Schmp. und β-Acrosazon von 158—159° (früher war 148° angegeben worden) Schmp. erhalten. Aus Dulcit wurde ein Osazon von 205—206° Schmp. gewonnen.

GEDULDT, Moniteur scientif. 1888, pag. 62. Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 20, pag. 80. Glycose- und Invertzuckerbestimmung.

A. GIRARD, Ann. chim. phys. (6) 12, pag. 275. Stärketitrirung mit Jod. Verschiedene Stärkearten (aus Kartoffeln, Getreide u. s. w.) binden verschiedene Mengen Jod.

GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 3111. Ueber Produkte aus aromatischen Diaminen mit Arabinose und Galactose. Die Arabinose war von O'SULLIVAN nach neuem Verfahren hergestellt. Arabinose besitzt Birotation.

HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 894. Fabrikation und Eigenschaften des Invertzuckers.

HÖNIG u. SCHUBERT, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 999; das. nach

Wien. Akad. Ber. 96, 2. Juli. Ueber krystallisirte Lävulose. $(\alpha)_D = -89·74°$.

LANDOLT, Ber. 21, pag. 191. Genaue Zahlendaten zur Polarisation der Zuckerarten. Das Verhältniss der Keilapparat-Grade zu den Winkelgraden ist nicht constant 1:0·346, sondern je nach den Zuckern etwas wechselnd.

LEO, Ber. 20, pag. 658. Linksdrehende Stoffe im Harn.

L. LIEBERMANN, Ber. 21, Ref. pag. 28. Ueber thierisches Gummi.

LINDO, Moniteur scientif. 1887, pag. 1087. Ueber IHL und MOLISCH's Reactionen. Menthol sowie (nach KINGZETT) Campher geben ähnliche Farbenreactionen mit Kohlenhydraten.

v. LIPPMANN, Ber. 20, pag. 3298. Ueber Brenzkatechin im Rübenrohzucker. Das Brenzkatechin wirkt wohl auf FEHLING'sche Lösung, aber nicht auf SOLDAINI's Reagens ein.

LOEW, Ber. 20, pag. 3039. Furfurol aus Formose.

MAQUENNE, Bull. soc. chim. (2) 48, pag. 719. Zucker- und Schleimsäure geben anhydridartige Stoffe und Phenylhydrazinderivate.

MAQUENNE, Compt. rend. 106, pag. 286. Galactose-Carbonsäure.

MAUMENÉ, Bull. soc. chim. (2) 48, pag. 773. Ueber Inactose.

PEDDIE, Ber. 20, Ref. pag. 745. Ueber specifische Drehung.

PRIBRAM, Ber. 20, pag. 1840. Polarisation des Rohrzuckers in äusserst verdünnter Lösung.

QUINQUAUD, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 19, pag. 85. Bestimmung des Endpunktes der Titrirung mit FEHLING'scher Lösung mittelst Hausenblasenlösung.

SEYFERTH, Zeitschr. f. angew. Chem. 1, pag. 15. Jodstärke besitzt nicht die pag. 181 angegebene Zusammensetzung, sie enthält keinen Jodwasserstoff und ist $(C_{24}H_{40}O_{20})_6J_7$.

STOCKS, Chem. News. 56, pag. 212. Jodstärke.

E. SCHULZE, Landw. Vers.-Stat. 34, pag. 408. Auffindung von Rohrzucker in Vegetabilien mittelst Strontian.

SCHULZE u. SELIWANOFF, Landw. Vers.-Stat. 34, pag. 403. Rohrzucker in unreifen Kartoffeln.

SCHIFF, Chem. Centralbl. 1888, pag. 96. Zuckerarten verbinden sich in essigsaurer Lösung mit Aldehyden und Ketonen.

STROMEYER, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 947. Ueber einige Saccharate.

TANRET, Bull. soc. chim. (2) 49, pag. 20. Hesperidin und Isohesperidin.

URECH, Ber. 20, pag. 1836. Theoretisches über Inversion.

v. WAGNER, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 19, pag. 304. Fortschritte in der Stärke-, Dextrin- und Traubenzuckerfabrikation. — Oenoglucose.

WEISBERG, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 20, pag. 54. Einfluss des Bleiessigs auf die Polarisation alkoholischer Zuckerlösungen.

WILL, Ber. 20, Ref. pag. 746. Traubenzuckerbestimmung mit Baryt und Alkohol.

WINTER, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 796. Polarisation der Lävulose. $(\alpha)_D = -71\cdot4^\circ$.

WULFF, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 916. Ueber Rohrzucker-Krystalle.

Register.